COSTIN D. NENIŢESCU

Manual pentru licee de specialitate

Chimie organică



COSTIN D. NENIȚESCU

Chimie organică

Manual pentru licee de specialitate



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ—BUCUREȘTI

Manualul a fost elaborat în anul 1967 (capitolele I—XI) și în anul 1968 (capitolele XII—XVIII) și revizuit în anul 1971, pe baza programei aprobate de Ministerul Educației și Învățămîntului cu nr. 86182/1970.

Revizia a fost efectuată de : **TAKE V. CONSTANTINESCU**

Referenți : MARIETA SAVA
DENISA BREAZU
ACHIM MARINESCU

Redactor : AGNETA VARTANOVICI

Tehnoredactor : P. GASPAR

Coperta : ONICA BUSUIOCEANU

CUPRINS

CAPITOLUL I

INTRODUCERE. NOȚIUNI GENERALE

Definiția chimiei organice. Toate substanțele numite *organice* conțin carbon. De aceea se obișnuiește să se definească chimia organică: *chimia combinațiilor elementului carbon.*

Această definiție, deși mult utilizată, nu este complet satisfăcătoare. Există unele combinații ale carbonului care sînt socotite substanțe anorganice. Printre acestea se numără, după cum se știe, oxizii carbonului, acidul carbonic și sărurile sale (carbonații) și carburile metalice. Elementul carbon el însuși, în cele două forme cristaline ale sale, diamantul și grafitul, este considerat ca o substanță anorganică.

În chimia organică se întîlnesc combinații ale carbonului cu aproape toate celelalte elemente. Totuși, anumite elemente — puține la număr — apar mult mai des decît altele. Ele au proprietatea de a forma cu carbonul combinații mult mai numeroase și mai stabile decît majoritatea celorlalte elemente. Elementele întîlnite curent, împreună cu carbonul, în combinațiile organice, sînt: hidrogenul, oxigenul, azotul halogenii, sulful și fosforul. Printre acestea, hidrogenul se distinge în mod deosebit. El apare combinat cu carbonul în aproape toate substanțele organice. Se poate spune, prin urmare, că hidrogenul este tot atît de important ca și carbonul în ce privește compoziția compușilor organici.

Combinațiile carbonului cu hidrogenul, hidrurile carbonului, se numesc *hidrocarburi.* Celelalte combinații organice, care conțin și alte elemente pe lîngă carbon și hidrogen, pot fi considerate ca provenind din hidrocarburi, prin înlocuirea unui atom sau mai multor atomi de hidrogen cu atomii altor elemente. Prin urmare o definiție mai corectă a chimiei organice este următoarea: *chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților acestora.*

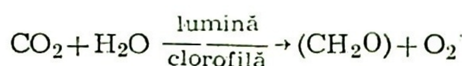
În realitate, granița dintre chimia organică și cea anorganică este destul de arbitrară. Unii compuși ai carbonului, considerați anorganici, s-ar putea încadra foarte bine în chimia organică. După cum vom vedea însă mai departe, despărțirea aceasta a chimiei este justificată de o serie de considerente importante.

Caracterul deosebit al compușilor organici. Surprinzător este faptul că substanțele organice, deși compuse în majoritatea lor din puține ele-

mente, sînt mult mai numeroase decît combinațiile tuturor celorlalte elemente. Se cunosc peste 2 000 000 combinații organice, în timp ce numărul combinațiilor anorganice este cam de zece ori mai mic. Numărul mare de compuși organici se datorește unor proprietăți speciale ale elementelor hidrogen și carbon, care sînt capabile să se combine între ele și cu cele cîteva elemente menționate mai sus, în mod mult mai variat decît toate celelalte elemente.

Singur faptul că există un număr atît de mare de compuși organici îndreptățește despărțirea chimiei în două mari capitole : chimia anorganică și chimia organică. Această despărțire simplifică ordonarea și clasificarea faptelor în ambele domenii. Afară de aceasta compușii organici diferă de cei anorganici și prin proprietățile lor. Acestea sînt suficient de deosebite și caracteristice pentru a justifica tratarea compușilor organici independent de cei anorganici.

Sursele de materie organică de pe planeta noastră. Substanțele organice accesibile omului se găsesc pe suprafața pămîntului, în pămînt, pînă la o adîncime de cîțiva kilometri (litosferă) și în apă (hidrosferă). Aceste substanțe organice provin, aproape în întregime, din bioxidul de carbon conținut în atmosferă, printr-o reacție a acestuia cu apa, în organele verzi ale plantelor :



$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{clorofilă}]{\text{lumină}} (CH_2O) + O_2$$

Reacția asimilării bioxidului de carbon de către plante are nevoie de lumină (reacție fotochimică sau fotosinteză). Ea are loc numai în prezența colorantului verde al plantelor, numit clorofilă. Fiecare mol de bioxid de carbon consumat dă naștere unui mol de oxigen, care trece în aerul înconjurător. În plantă rămîne substanța organică, formulată mai sus pentru simplicitate (CH_2O), dar care are în realitate o formulă mai complicată, după cum vom vedea mai tîrziu. Prin transformarea chimică a produselor fotosintezei, plantele dau naștere tuturor substanțelor organice care le compun. Unele din acestea au molecule foarte complicate, ceea ce dovedește că plantele posedă o mare putere de a sintetiza substanțe organice. Animalele folosesc, direct sau indirect, pentru construcția organismelor lor, produșii fotosintezei din plante.

În scoarța pămîntului se găsesc ferite de aer (care le-ar oxida) diferite materiale organice, printre care cele mai importante sînt cărbunii, petrolul și hidrocarburile gazoase naturale. Acestea provin, în marea lor majoritate, din plante care au trăit în epocile geologice trecute și au suferit apoi transformări biochimice (sub acțiunea bacteriilor) și chimice, în absența aerului (adică în condiții anaerobe). Aceste materiale organice, extrase în mari cantități din mine sau cu ajutorul sondelor, sînt principalele materii prime ale industriei chimice, care le transformă în diferite substanțe utile omului. Ca materii prime organice pentru industrie mai servesc, în afară de cărbuni, petrol și gaze naturale, diferite produse vegetale (lemn, fibre textile, produse agricole) sau animale (piei, carne, grăsimi).

După cum se vede, toată materia organică de pe glob este un rezultat al fotosintezei din plantele actuale sau din cele fosile. Chimiştii au descoperit numeroase metode pentru a prepara substanţe organice prin sinteză. În prezent numărul substanţelor organice obţinute prin sinteză întrece pe al acelora găsite în natură.

Pe la începutul secolului al 19-lea, singurele substanţe organice cunoscute erau cele izolate din plante şi animale. Se credea chiar, în mod greşit, că numai fiinţele vii sînt capabile să producă substanţe organice. Prima substanţă organică obţinută prin sinteză, din substanţe considerate la vremea aceea ca anorganice, a fost ureea, în anul 1828, a doua acidul acetic, în 1840. După anul 1860 numărul substanţelor organice sintetizate a crescut mult şi progresiv. În prezent se sintetizează circa 100 000 substanţe organice noi pe an.

Izolarea şi purificarea substanţelor organice. Pentru a putea fi studiate şi pentru foarte multe scopuri practice este necesar ca substanţele organice să fie obţinute în stare pură, adică sub formă de substanţe conţinînd o singură specie de molecule. În natură substanţele organice se găsesc de obicei sub formă de amestecuri şi tot ca amestecuri se obţin substanţele organice în sinteze. Prima grijă a chimistului organician, atît în laborator cît şi în industrie, este izolarea substanţelor în stare pură, sau separarea lor de substanţele străine.

Principalele metode pentru obţinerea substanţelor pure din amestecuri sînt *cristalizarea,* la substanţe solide, şi *distilarea* la substanţe lichide.

Cristalizarea se practică de obicei astfel. Se dizolvă substanţa *la cald* într-un dizolvant potrivit, obţinîndu-se o soluţie saturată. Impurităţile insolubile se îndepărtează prin filtrarea soluţiei calde. Se răceşte apoi soluţia. La răcire substanţa se depune cristalizată, fiindcă majoritatea substanţelor sînt mai solubile la cald decît la rece. Se filtrează cristalele şi se spală cu dizolvant rece. Impurităţile mai uşor solubile rămîn în soluţie. Dacă nu se îndepărtează toate impurităţile printr-o singură cristalizare, se repetă operaţia (recristalizare) de cîte ori este necesar.

Pentru a controla puritatea substanţei obţinute prin recristalizare, se determină ***punctul de topire.*** Orice substanţă are un anumit punct de topire, care îi este caracterstic. Amestecurile de substanţe nu au un *punct* de topire, ci se topesc într-un *interval* de temperatură. De obicei, acest interval este situat sub punctele de topire ale componentelor pure.

O substanţă se consideră pură cînd punctul de topire nu variază între două recristalizări succesive.

EXPERIENŢĂ. *Cristalizare.* 2 g acid benzoic se dizolvă în 100 ml apă la fierbere. Se adaugă puţin cărbune decolorant şi se continuă fierberea cîteva minute (fig. 1, *a*). Soluţia fierbinte se filtrează repede pe un filtru cutat (fig. 1 *b*) şi se răceşte cu o baie de apă şi gheaţă. Cristalele depuse la răcire se separă prin filtrare sub vid, pe o pîlnie Buchner (fig. 1 *c*). După uscare se determină punctul de topire (vezi experienţa următoare).

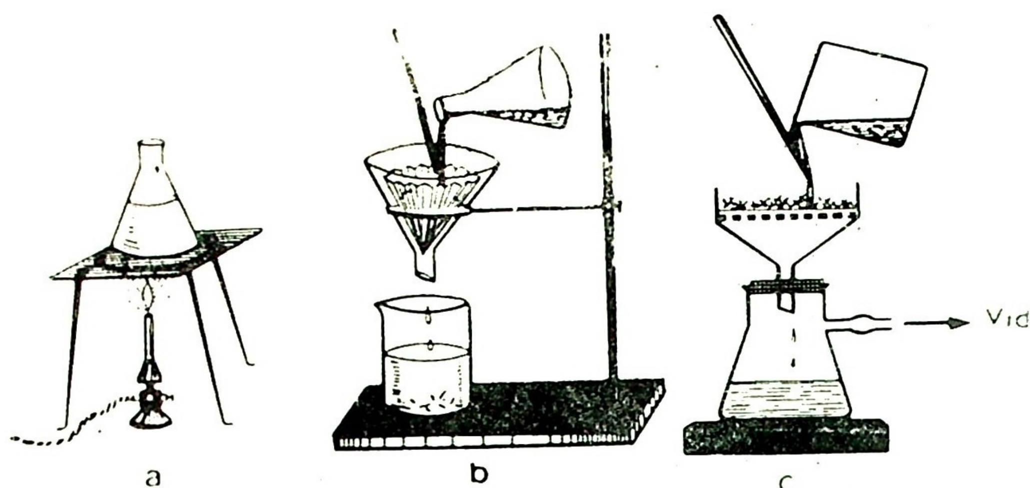


Fig. 1. Operațiile unei cristalizări :
a. dizolvarea substanței ; *b.* filtrarea soluției calde : *c.* filtrarea sub vid a cristalelor.

EXPERIENȚĂ. *Punctul de topire.* Cîteva mg din acidul benzoic cristalizat mai sus se usucă pe o plăcuță de porțelan poros sau între hîrtii de filtru. Se introduce substanța într-un tubușor capilar închis în flacără la un capăt (fig 2 *a*) așa ca să ocupe o lungime de 2—4 mm. Se lipește tubușorul de termometru cu o picătură de acid sulfuric, așa cum se arată în figura 2 *b*. Apoi totul se introduce într-un ba-

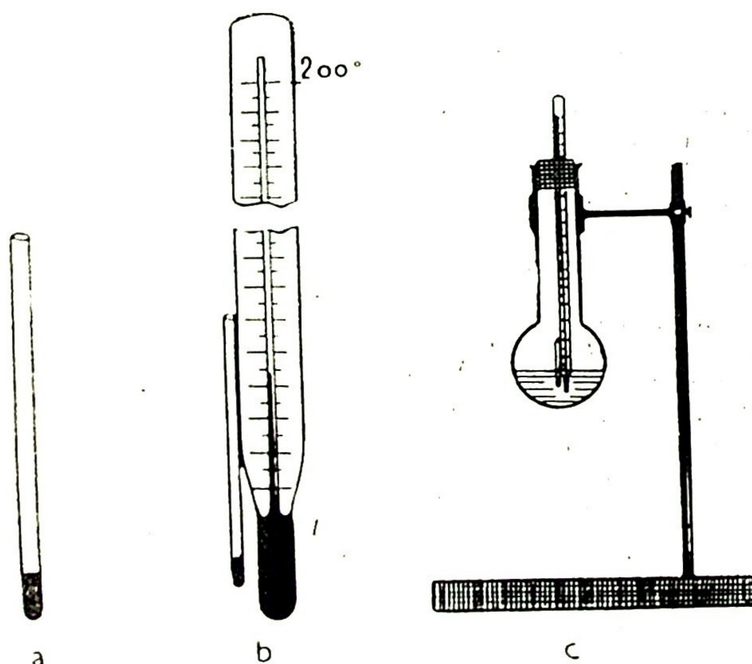


Fig. 2. Aparat pentru determinarea punctului de topire :
a. Tubușor capilar ; *b.* detaliu arătînd fixarea capilarei pe termometru ; *c.* vederea aparatului.

lonaş de 30—50 ml, cu gît lung, umplut cu acid sulfuric concentrat 2/3 din porţiunea sferică (fig. 2 c).

Termometrul este susţinut printr-un dop de plută crestat (pentru legătura cu atmosfera) şi ajunge pînă la 1 cm de fundul balonaşului. Se încălzeşte cu flacără directă, aşa fel ca temperatura să se ridice cu cîteva grade pe minut şi se urmăreşte aspectul substanţei în tubuşor. Se consideră ca *punct de topire* temperatura la care substanţa se desprinde de pe peretele tubuşorului şi formează un menisc. Acidul benzoic pur are p.t. 121°.

Purificarea unei substanţe prin *distilare* se bazează pe faptul că impurităţile au puncte de fierbere fie mai scăzute, fie mai ridicate decît substanţa. Primele distilă la început, la temperatură mai joasă. Apoi distilă substanţa, iar impurităţile cu puncte de fierbere mai ridicate distilă cele din urmă. Se culege deci o primă porţiune (sau fracţiune) de distilat, numită cap de distilare, apoi fracţiunea principală, care conţine substanţa, apoi aşa-numita coadă de distilare. Temperaturile de fierbere ale celor trei fracţiuni se citesc la un termometru, introdus în vapori. De obicei, atît capul cît şi coada de distilare conţin cantităţi mai mari sau mai mici din fracţiunea principală ; de aceea ele se redistilă. De asemenea şi fracţiunea este adesea redistilată.

Prin distilare se pot separa şi două sau mai multe substanţe, diferind prin punctele lor de fierbere. În acest caz se culeg două sau mai multe fracţiuni principale ; se vorbeşte de o *distilare fracţionată*.

EXPERIENŢĂ. *Distilarea la presiunea normală.* Un amestec de 20 g anilină şi 50 ml benzen se introduce într-un balon Wurtz montat în instalaţia de distilare. Se dă drumul unui curent de apă rece prin refrigerent (fig. 3). Pentru uşurarea

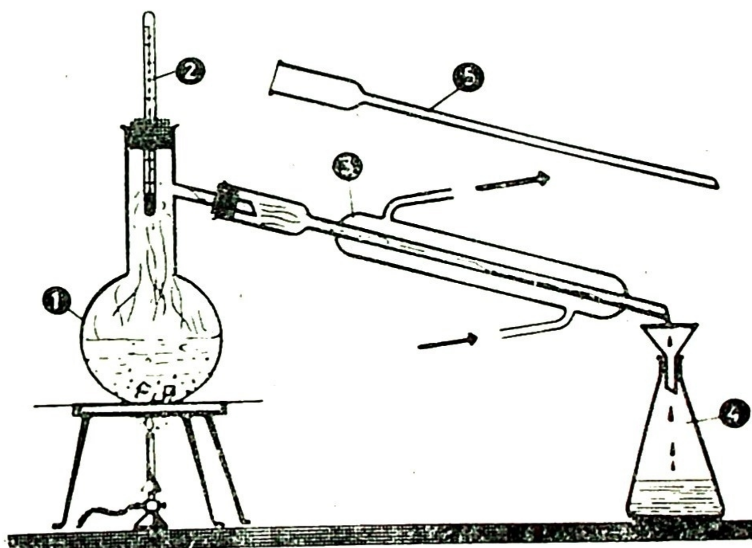


Fig. 3. Instalaţie pentru distilare la presiunea normală :
1. Balon de distilare cu tub lateral (balon Wurtz) ; *2.* termometru pentru măsurat temperatura vaporilor (punctul de fierbere) ; *3.* refrigerent (răcitor) cu apă pentru condensarea vaporilor ; *4.* vas Erlenmeyer pentru colectat distilatul : *5.* refrigerent cu aer (lungime 60—70 cm).

fierberii și evitarea supraîncălzirilor, în balon se introduc cîteva bucățele mici de porțelan. Se încălzește balonul pe sită cu flacără mică, astfel încît condensatul să picure încet și se urmărește temperatura la termometru. Cînd lichidul începe să fiarbă temperatura urcă repede la 80° și se menține aproape constantă cît timp distilă benzenul curat. Apoi temperatura începe să crească și distilă un amestec de benzen și anilină care se culege separat. La atingerea temperaturii de 120° se oprește încălzirea și se înlocuiește refrigerentul cu manta de apă printr-un refrigerent răcit cu aer, care suportă mai bine diferențele de temperatură. Se continuă încălzirea, mărind flacăra. În momentul cînd temperatura atinge 180° distilă anilina aproape pură, incoloră și cu miros caracteristic, care se culege separat.

Eficiența separării prin distilare poate fi mult mărită prin folosirea de *coloane de distilare*. Acestea sînt tuburi înalte străbătute de jos în sus de vapori și de sus în jos de lichid provenit din condensarea vaporilor (reflux). Contactul dintre vapori și lichid este mărit prin obstacole de diferite forme, introduse în coloană. În cursul contactului vapori-lichid, substanțele cu puncte de fierbere ridicate, din vapori, se condensează; simultan, substanțele cu puncte de fierbere scăzute, din reflux, se vaporizează. În consecință separarea este mai bună.

Analiza elementară. Pentru a cunoaște o substanță organică este important să se știe mai întîi în ce proporție se găsesc, unele față de altele, diferitele elemente care o alcătuiesc. Analiza cantitativă a elementelor este numită *analiză elementară.*

În analiza elementară, substanțele organice sînt transformate în compuși anorganici simpli. Prin ardere, de pildă, carbonul este transformat în bioxid de carbon, hidrogenul în apă, azotul în azot molecular (N_2) etc. Acești compuși anorganici sînt analizați apoi prin metodele obișnuite ale chimiei analitice anorganice.

Rezultatele analizei elementare se exprimă, ca în orice analiză cantitativă, în procente.

Calcularea formulei brute. Analiza elementară a celei mai simple hidrocarburi, metanul, duce la următorul rezultat :

$$C : 75\% ; \quad H : 25\%$$

Pentru a afla raportul dintre numărul de atomi ai celor două elemente ce compun metanul, adică pentru a afla *formula brută* a acestei substanțe, împărțim fiecare din cifrele de mai sus la masa atomică a elementului respectiv. Rapoartele obținute le împărțim apoi la cel mai mic din ele :

$$C : \frac{75}{12} = 6{,}25 \qquad \frac{6{,}25}{6{,}25} = 1$$

$$H : \frac{25}{1} = 25 \qquad \frac{25}{6{,}25} = 4$$

Formula brută a metanului este C_1H_4 sau CH_4.

Analiza elementară a unei alte hidrocarburi, etanul, duce la rezultatul :

$$C = 80\% ; \quad H = 20\%$$

Un calcul analog celui de mai sus arată că formula brută a etanului este CH_3.

Formule moleculare. Formula brută indică numai raportul dintre numărul atomilor din fiecare element, în substanța considerată în ansamblu. Dacă dorim să cunoaștem numărul atomilor de fiecare fel, conținuți într-o moleculă a unei substanțe, adică *formula moleculară* a substanței, trebuie ca, în afară de formula brută, să aflăm și masa moleculară a substanței.

Masa moleculară a substanței se determină prin aplicarea legii lui Avogadro sau prin alte metode. Vom aplica, la cele două exemple de mai sus, o metodă bazată pe legea lui Avogadro.

Un litru de metan, la temperatura de 0 °C și presiunea de 1 atm (adică în așa-numite *condiții normale*), cîntărește 0,719 g. Se știe că un mol de gaz, în condiții normale, ocupă un volum de 22,4 l. Masa moleculară a metanului este deci $0{,}719 \times 22{,}4 = 16$. Masa unității CH_4 este de $12+4=16$. Deci formula moleculară coincide cu formula brută.

Un litru de etan, în condiții normale, cîntărește 1,36 g. Masa moleculară a etanului este deci 30. Unității CH_3 îi corespunde o masă de $12+3=15$. Rezultă că formula moleculară a etanului este dublă față de formula brută : $2 \times CH_3 = C_2H_6$.

Hidrogenul și carbonul în compușii organici. S-a arătat mai sus că două elemente sînt nelipsite din toți compușii organici : carbonul și hidrogenul. (Se cunosc numai cîțiva compuși organici în care hidrogenul este înlocuit total prin fluor, clor sau oxigen.) Proprietățile carbonului și hidrogenului sînt deosebite în unele privințe esențial de ale celorlalte elemente. Aceasta explică multe din particularitățile compușilor organici.

Hidrogenul este, după cum se știe, primul element din sistemul periodic. Atomul de hidrogen este compus dintr-un nucleu, avînd o sarcină pozitivă egală cu unitatea (un proton), și dintr-un electron, avînd o sarcină negativă de asemenea egală cu unitatea. Vom reprezenta atomul de hidrogen prin simbolul lui la care atașăm un punct ce figurează electronul, H·

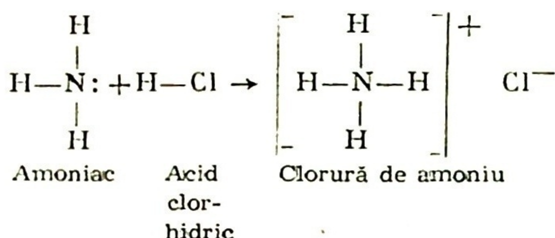
La atomul de hidrogen, despărțirea protonului de electron necesită un mare consum de energie și de aceea protonul (ionul H^+) nu apare niciodată liber în cursul reacțiilor chimice. Hidrogenul are însă o tendință, foarte redusă, de a accepta încă un electron, dînd ion de hidrură, $H:^-$ Acest ion nu apare decît în puține combinații, și anume la hidrurile metalelor din grupele I și II. Se poate spune deci că hidrogenul este un element *slab electronegativ, aproape electroneutru*.

Ceea ce este caracteristic pentru reactivitatea chimică a hidrogenului este tendința lui mare de a pune în comun electronul său cu un electron al altui atom, dînd naștere unei *legături covalente*. În acest mod se unesc de exemplu doi atomi de hidrogen, formînd o moleculă de hidrogen :


$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

După cum știm, învelișul complet al atomului de hidrogen este învelișul de doi electroni (dublet de electroni). Știm de asemenea că electronii puși în comun de către doi atomi într-o covalență, aparțin deopotrivă celor doi atomi. Un atom de hidrogen legat covalent are deci un înveliș complet și de aceea covalențele hidrogenului sînt foarte stabile.

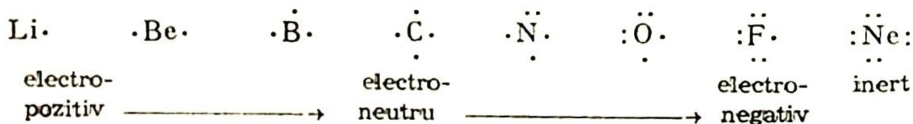
Legătura covalentă dintre hidrogen și un element mai electronegativ decît el (oxigen, clor etc.) este *polară*. Astfel, în acidul clorhidric, H—Cl, electronii covalenței sînt atrași mai puternic spre atomul mai electronegativ de clor. Prin aceasta, atomul de hidrogen este dezgolit de electroni într-o oarecare măsură. Un atom străin ce posedă electroni neparticipanți, cum este atomul de azot din amoniac, poate atrage atît de puternic nucleul de hidrogen incît să-l rupă de atomul de clor, fixîndu-l la electronii săi neparticipanți :



Substanța care a cedat protonul este un *acid* (HCl), iar cea care a primit protonul o *bază* (NH_3)

Carbonul este al șaselea element din sistemul periodic și al patrulea din perioada a 2-a a sistemului. El posedă deci șase electroni, dintre care doi formează stratul interior de doi electroni, iar patru formează stratul exterior sau stratul electronilor de valență.

Vom examina acum cele opt elemente care constituie perioada a 2-a (punctele reprezintă numai electronii de valență) :



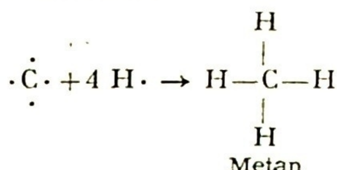
Știm că atomii situați la stînga carbonului pot trece prin cedare de electroni în ioni pozitivi. Acești atomi sînt deci electropozitivi. Atomii situați la dreapta carbonului se transformă, prin acceptare de electroni, în ioni negativi, ei sînt deci electronegativi. Ionii negativi ce iau astfel naștere au un strat exterior complet, stabil, de opt electroni (octet de electroni).

Fiind situat la mijlocul perioadei a 2-a, carbonul nu este nici electropozitiv nici electronegativ. El are numai o tendință extrem de redusă de a forma ioni. Un ion C^{4+} nu există, iar ionul C^{4-}, cu înveliș de neon, există numai în două combinații : CBe_2 și C_3Al_4. Așadar, ca și hidrogenul, carbonul are un caracter *slab electronegativ, aproape electroneutru*.

Carbonul mai prezintă și o altă importantă asemănare cu hidrogenul, anume aceea că are o mare tendință de a forma *legături covalente*.

Din cauza aceasta combinațiile organice, în marea lor majoritate, sînt *combinații covalente*. Prin aceasta chimia organică se deosebește de cea anorganică, multe combinații anorganice fiind ionice.

Cu hidrogenul, carbonul formează multe hidruri (hidrocarburi). Cea mai simplă dintre ele este metanul :



Metan

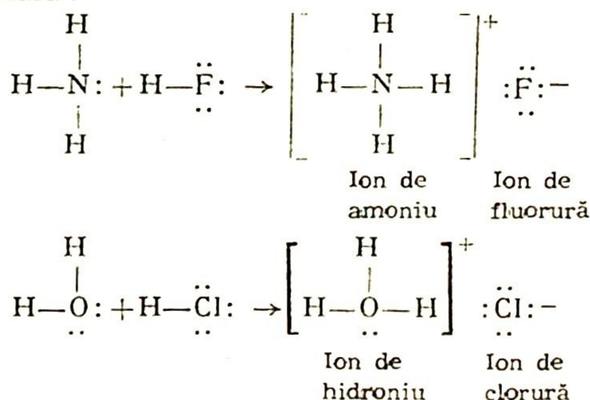
Deosebirile dintre hidrocarburi și alte hidruri. Să considerăm hidrurile elementelor din perioada a 2-a a sistemului periodic :

$Li^{+}H:^{-}$ $H:^{-}Be^{2+}H:^{-}$ $H:\overset{H}{B}:H$ $H:\overset{H}{\underset{H}{C}}:H$ $:\overset{H}{\underset{H}{N}}:H$ $H:\overset{H}{O}:$ $:\ddot{F}:H$

Hidruri : ionice (primele două); covalente (ultimele patru)

Hidrurile primelor două elemente, LiH și BeH_2, sînt ionice. Hidrura de bor, BH_3, este covalentă. Cum însă atomul central din această hidrură, borul, nu grupează în jurul său decît șase electroni, compusul este instabil. Din această cauză el nici nu există liber, sub formă de BH_3, ci numai ca moleculă dublă B_2H_6, cu legături de un tip special între atomi.

Vom considera ultimele patru hidruri din șirul de mai sus, care ne interesează mai mult. Fiecare are opt electroni la atomul central. Trei din aceste hidruri posedă electroni neparticipanți. O asemenea pereche de electroni poate fixa un proton cedat de un acid. Moleculele de amoniac, apă și acid fluorhidric sînt deci *bazice*. Cea mai bazică moleculă din seria de mai sus este amoniacul, cea mai puțin bazică acidul fluorhidric. Pe de altă parte, moleculele de acest tip pot ceda protoni unor baze ; ele sînt deci și *acide*. Cea mai acidă dintre aceste molecule este acidul fluorhidric, cea mai puțin acidă este amoniacul ; apa are o comportare intermediară :



Metanul se deosebește fundamental de hidrurile elementelor din perioada a 2-a, atît de acelea ale elementelor electropozitive cît și de ale celor electronegative. Metanul nu este ionizat ca hidrurile de Li și Be. El nu este deficient în electroni, ca BH_3, ci dimpotrivă are un octet complet la atomul central. Metanul nu este bazic, ca NH_3, deoarece nu are electroni neparticipanți. El nu este acid, ca HF, căci nu poate ceda protoni nici celor mai tari baze. Moleculele metanului sînt deci perfect *neutre*.

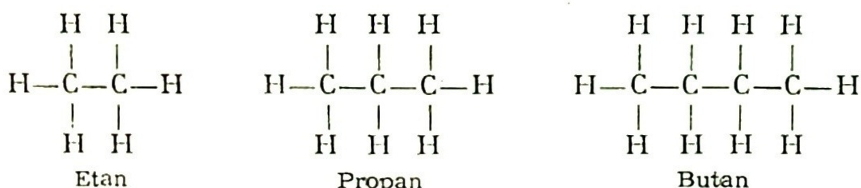
Am văzut mai înainte că atît atomul de hidrogen cît și cel de carbon au electronegativități foarte reduse, practic egale. Legătura C—H este de aceea *nepolară* și foarte *stabilă*. Cei doi electroni care formează această covalență aparțin în egală măsură atomului de carbon și atomului de hidrogen. Aceasta explică lipsa de aciditate a metanului și, în general, stabilirea legăturii C—H la încălzire și față de diferiți agenți chimici.

Catene de carbon. Atomul de carbon formează ușor legături covalente nu numai cu hidrogenul, după cum s-a arătat mai sus, dar și cu alți atomi de carbon. Iau naștere lanțuri sau *catene* de atomi de carbon.

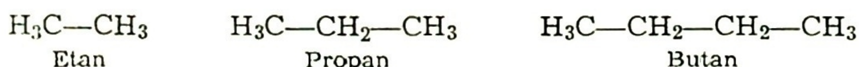
Un atom de carbon legat de un singur alt atom de carbon se numește *primar*, cel legat de doi atomi de carbon este *secundar*, de trei *terțiar*, și de patru *cuaternar* :



Hidrocarbura numită *etan*, cu formula moleculară C_2H_6 conține o catenă de doi atomi de carbon. O altă hidrocarbură, numită *propan, cu* formula moleculară C_3H_8, conține o catenă de trei atomi de carbon, o a patra numită butan, C_4H_{10}, conține patru atomi de carbon :



Hidrocarburile acestea pot fi formulate mai simplu și astfel :



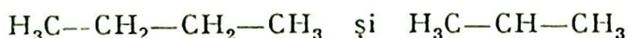
Există o serie mare de hidrocarburi construite după acest principiu și ai cărei termeni diferă unul de altul prin una sau mai multe grupe CH_2 *(o serie omologă)*. Astfel seria ai cărei primi termeni sînt metanul, etanul, propanul și butanul se continuă cu un al cincilea termen C_5H_{12}

numit *pentan*, un al șaselea, C_6H_{14}, numit *hexan* etc. Hidrocarburile întregii serii se numesc *alcani*. Se cunosc hidrocarburi din această serie (și din altele similare) conținînd zeci, sute și chiar mii de atomi de carbon în moleculele lor.

Ca și legătura C—H, legătura C—C este stabilă. Catenele de carbon din substanțele organice sînt de aceea stabile, chiar atunci cînd sînt foarte lungi.

Desigur, faptul cel mai important al întregii chimii organice este proprietatea atomilor de carbon de a se lega între ei, formînd catene cu dimensiunile și formele cele mai variate. Nici un alt element nu formează catene de mărimea și complicația catenelor de carbon. (Cea mai lungă hidrură de siliciu conține 6 atomi de siliciu cele mai lungi catene, relativ stabile, de azot și oxigen, conțin cîte 3 atomi.)

Izomerie. Structură. Catenele de doi și trei atomi de carbon nu pot avea decît formulele arătate mai sus. Patru atomi de carbon se pot lega însă între ei în două moduri diferite. Există, prin urmare, doi butani :



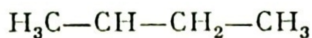


Butan Izobutan

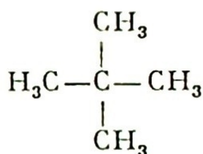
Butanul și izobutanul au aceeași formulă moleculară, C_4H_{10}. *Doi compuși cu aceeași formulă moleculară dar cu atomi aranjați diferit în moleculă se numesc izomeri.* Aranjarea atomilor într-o moleculă, adică *modul cum atomii sînt legați între ei într-o moleculă, se numește structura moleculei respective.*

Izomeria este mult răspîndită la compușii organici. Se cunosc hidrocarburi izomere cu formula C_5H_{12} :









Pentan Izopentan Neopentan

și cinci hidrocarburi izomere cu formula C_6H_{14} etc. Numărul izomerilor crește cu mărimea moleculei. De asemenea el se mărește cînd molecula conține și alte elemente în afară de carbon și hidrogen. Astfel se cunosc, pînă în prezent, nu mai puțin de 104 compuși cu formula moleculară $C_9H_{10}O_3$.

Izomerii se deosebesc între ei prin proprietățile lor fizice și chimice. În general, fiecare compus organic are proprietățile sale fizice și chimice proprii, caracteristice. Cum fiecare izomer are structura sa proprie urmează că : *proprietățile fizice și chimice ale substanțelor sînt determinate de structura moleculelor lor.* Între structura și proprietățile substanțelor există deci relații bine determinate. Determinarea cît mai exactă a acestor relații formează unul din scopurile principale ale chimiei.

Pentru cunoașterea unei substanțe este deci necesar, înainte de toate, să stabilim structura substanței. O dată cunoscută structura unei substanțe, se pot prevedea multe din proprietățile ei fizice sau chimice.

Aranjarea spațială a atomilor în moleculele organice. Orice descriere a structurii unei molecule este incompletă, dacă ea nu ține seama și de orientarea în spațiu a legăturilor covalente dintre atomi, adică de ceea ce se numește *configurația moleculelor.*

Cele patru valențe ale atomului de carbon (în combinațiile în care acest atom este legat de patru alți atomi) au o orientare tetraedrică. Prin acesta înțelegem că de ex. o moleculă cum este metanul, CH_4, are

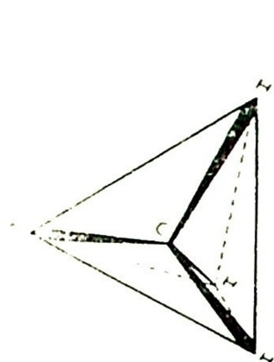


Fig. 4. Tetraedru regulat, reprezentînd legăturile chimice din molecula de metan.

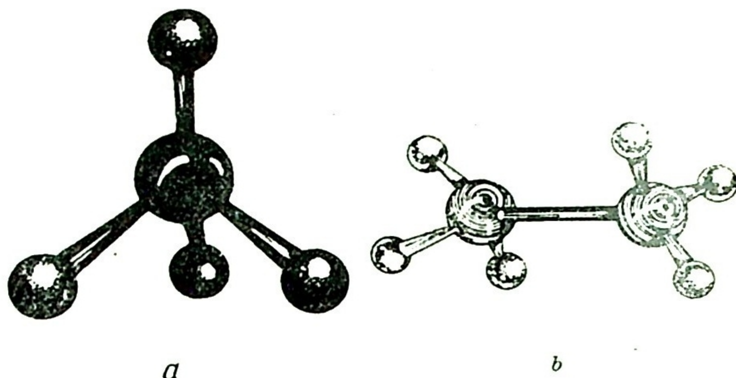


Fig. 5. Modele spațiale ale moleculelor de : *a.* metan ; *b.* etan.

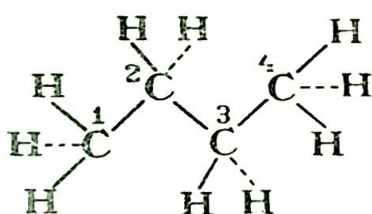
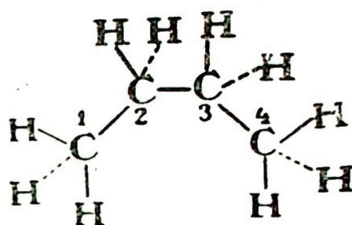
forma unui tetraendru regulat (fig. 4), cu atomul C în centru și atomii H la cele patru colțuri. Formula de structură a metanului, de la pagina 17 este, după cum se vede, o proiecție plană a formulei sale spațiale (fig. 5 *a*).

Această dirijare a covalențelor carbonului reprezintă orientarea cea mai uniformă și simetrică a patru sfere în jurul unei sfere centrale. Unghiurile dintre cele patru valențe sînt egale între ele și de aproximativ 110° (109°28′). În molecula metanului atomii de hidrogen sînt la egală distanță unii de alții ; pe de altă parte, fiecare din ei este egal depărtat de atomul de carbon. În consecință, atomii de hidrogen sînt echivalenți.

Construcția sau configurația aceasta tetraedrică nu este o particularitate a metanului ci o întîlnim în mulți alți compuși, de ex. în alți compuși organici cu un singur carbon, cum sînt CCl_4, CBr_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl, precum și compuși anorganici, de ex. în ionii NH_4^+ sau SO_4^{2-} etc.

Important este faptul că și în alți compuși organici atomii de carbon au structura tetraedrică. Se redă mai sus configurația etanului, compus după cum se vede din doi atomi de carbon, fiecare avînd structură tetraedrică (fig. 5 *b*). În compușii de acest fel, *legătura* C—C *permite rotația liberă a celor două grupe de atomi pe care le unește.*

Hidrocarburile cu catene așa-numite liniare au de fapt forma de linii frînte, care din cauza rotației libere pot lua forme variate :

Forme (conformații) posibile ale moleculei de butan normal

Cea mai stabilă este însă forma în zig-zag, cu toți atomii de carbon în același plan. Această formă apare și în cristale.

Configurațiile sau structurile spațiale ale moleculelor influențează profund proprietățile lor fizice și chimice. De aceea studiul lor prezintă un interes deosebit. Capitolul chimiei care se ocupă cu structura spațială a moleculelor, a ionilor complecși și a cristalelor se numește *stereochimie.*

Clasificarea compușilor organici. Funcțiuni organice. Compușii organici pot fi împărțiți în două mari categorii : 1. hidrocarburile și 2. compușii care conțin, în afară de carbon și hidrogen, și un alt element sau alte elemente. Aceștia din urmă se numesc de obicei *funcțiuni organice.*

Atomul străin sau grupa de atomi străini este sediul unei reacții (funcții) chimice caracteristice a compusului. De aceea această grupă este numită *grupă funcțională.* Se poate deci reprezenta, în mod foarte general, un compus organic prin formula :

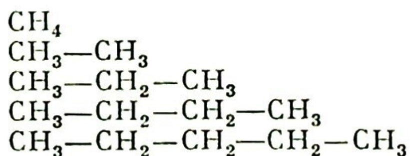


RX

în care X este grupa funcțională, iar R reprezintă restul de hidrocarbură sau *radicalul* hidrocarbonat al moleculei.

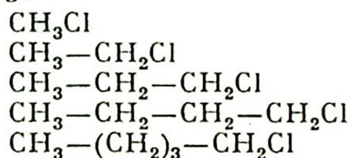
Grupele funcționale pot fi monovalente, bivalente sau trivalente. Printre cele dintîi se numără grupele halogen (F, Cl, Br, I), hidroxil (OH), amino (NH_2) și altele. De la fiecare hidrocarbură pot deci deriva o serie de funcțiuni organice (R comun : X diferit).

Serii omologe



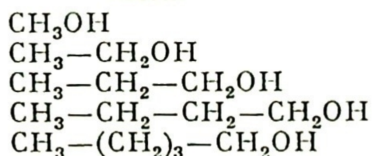
CH_4
CH_3-CH_3
$CH_3-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Alcani



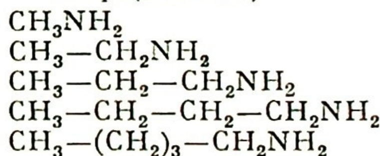
CH_3Cl
CH_3-CH_2Cl
$CH_3-CH_2-CH_2Cl$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2Cl$

Compuși clorurați



CH_3OH
CH_3-CH_2OH
$CH_3-CH_2-CH_2OH$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2OH$

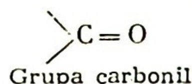
Alcooli



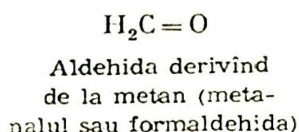
CH_3NH_2
$CH_3-CH_2NH_2$
$CH_3-CH_2-CH_2NH_2$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_2NH_2$

Amine

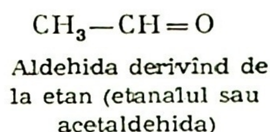
În grupele funcționale bivalente sînt înlocuiți doi atomi de hidrogen de la același atom de carbon al unei hidrocarburi. Cea mai importantă dintre ele este *grupa carbonil,* din aldehide și cetone.



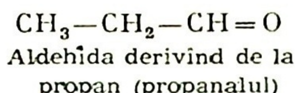
Grupa carbonil



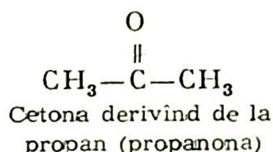
Aldehida derivînd de la metan (metanalul sau formaldehida)



Aldehida derivînd de la etan (etanalul sau acetaldehida)

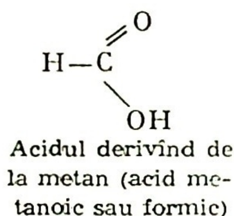


Aldehida derivînd de la propan (propanalul)

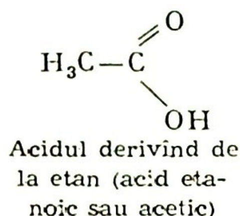


Cetona derivînd de la propan (propanona)

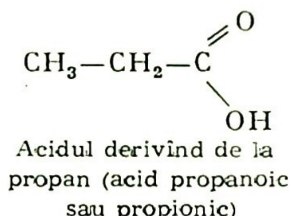
În grupele funcționale trivalente sînt înlocuiți trei atomi de hidrogen dintr-o hidrocarbură. Cea mai importantă dintre ele este *grupa carboxil,* din acizii carboxilici :



Acidul derivînd de la metan (acid metanoic sau formic)

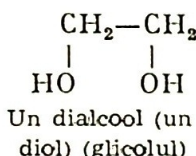


Acidul derivînd de la etan (acid etanoic sau acetic)

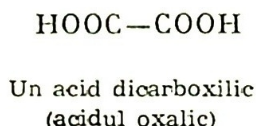


Acidul derivînd de la propan (acid propanoic sau propionic)

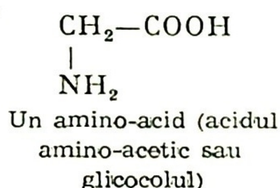
Există, în sfîrșit, un foarte mare număr de compuși organici care conțin mai multe grupe funcționale. Acestea pot fi identice sau diferite. Cei din urmă se numesc compuși cu *funcțiune mixtă.*



Un dialcool (un diol) (glicolul)



Un acid dicarboxilic (acidul oxalic)



Un amino-acid (acidul amino-acetic sau glicocolul)

Se înțelege astfel cum, prin combinarea unui număr limitat de grupe funcționale, cu un număr mare de hidrocarburi, poate lua naștere un număr practic nelimitat de compuși organici.

Acest imens material poate fi totuși clasificat într-un mod simplu și logic. Vom împărți întîi hidrocarburile în clase, după structura lor. Vom clasifica apoi ceilalți compuși organici după grupa lor funcțională, fiind subînțeles că fiecare derivat funcțional are la bază o hidrocarbură din care provine prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen prin alți atomi sau grupe de atomi.

EXERCIȚII*

1. *Care este cantitatea de corbon conținută în 7,50 g naftalină, care are formula moleculară* $C_{10}H_8$?
2. *Să se calculeze compoziția în procente de masă pentru următoarele combinații :*

a. *etan*, C_2H_6
b. *acetilenă*, C_2H_2
c. *benzen*, C_6H_6
d. *metanol*, CH_4O
e. *anilină*, C_6H_7N

3. *Care este formula brută și formula moleculară a unei substanțe conținînd 85,71% carbon și 14,29% hidrogen, știind că masa moleculară este 84 ?*
4. *Analiza elementară a unei substanțe conținînd* C, H *și* O *este C 54,55% și H 9,09% (restul fiind oxigen). Care este formula moleculară, știind că în moleculă se găsesc doi atomi de oxigen ?*
5. *La analiza elementară a unei hidrocarburi se obțin 15,40 mg* CO_2 *și 3,60 mg* H_2O. *Ce formulă brută are substanța ?* Indicație : *se aduce la forma* $(C_1H_x)_n$; *atribuind lui n valori succesive de la 1 — 10, se alege cea mai mică valoare pentru care* nx *este un număr întreg.)*
6. *Care este formula moleculară a unei substanțe conținînd :* C *40,00%,* H *13,34%, și* N *46,66%, știind că masa moleculară este cuprinsă între 50 și 70 ?*
7. *Din 1,45 ml hidrocarbură gazoasă (volumul fiind măsurat la 0°C și 1 atm) rezultă prin ardere 8,54 mg* CO_2 *și 3,50* H_2O *Care este formula moleculară a hidrocarburii ?* (Indicație : *din volumul de gaz se calculează numărul de moli și masa moleculară.)*
8. *Care este formula moleculară a unei substanțe avînd formula brută* CH_2O, *știind că molecula conține un singur atom de hidrogen acid, care înlocuit cu argint dă un compus ce conține 64,67%* Ag ?
9. *La analiza elementară s-au obținut, din 650 mg substanță, 1,36 ml azot (măsurat la 20°C și 740 mm col.* Hg). *Care este conținutul în azot al substanței ?*
10. *În carbura de aluminiu* (C_3Al_4), *carbonul este conținut în forma ionică* C^{4-}. *Scrieți reacția acestui ion cu apa.*
11. *Să se scrie structurile tuturor izomerilor posibili pentru compușii cu formula moleculară* C_3H_9N.

---

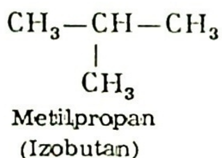
* Vezi soluțiile exercițiilor la pagina 202.

CAPITOLUL II

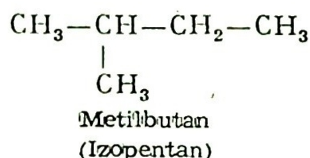
HIDROCARBURI SATURATE (ALCANI ŞI CICLOALCANI)

Nomenclatură. Structură. Cele patru hidrocarburi mai simple sînt, după cum s-a arătat mai sus, *metanul*, CH_4, *etanul*, C_2H_6, *propanul*, C_3H_8, şi *butanul*, C_4H_{10}. Hidrocarburile următoare poartă denumiri provenind de la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă, urmat de particula *an* : *pentan* (C_5), *hexan* (C_6), *decan* (C_{10}), *dodecan* (C_{12}), *hexadecan* (C_{16}), etc. Formula generală a acestor hidrocarburi, numite *alcani*, este C_nH_{2n+2}.

Am văzut, de asemenea, că toate hidrocarburile, începînd cu butanul, pot avea catene fie drepte (normale sau liniare), fie ramificate. Pentru a forma numele hidrocarburilor cu catenă ramificată luăm ca bază numele celei mai lungi catene drepte din moleculă şi considerăm că de această catenă este legată o *catenă laterală* sau mai multe asemenea catene. Astfel izobutanul este numit mai corect *metilpropan*, iar izopentanul, *metilbutan* :

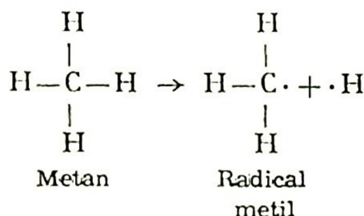


Metilpropan
(Izobutan)



Metilbutan
(Izopentan)

Prin cuvîntul *metil* înţelegem un rest provenit din metan prin desprinderea reală sau imaginară a unui atom de hidrogen (un proton împreună cu un electron) ; o asemenea moleculă se numeşte *radical* :

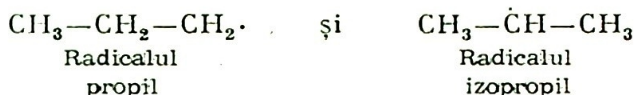


Metan

Radical metil

Intr-un radical există un atom care are un octet incomplet. În radicalul metil, atomul de carbon grupează în jurul lui numai șapte electroni.

În mod similar, de la etan derivă radicalul *etil*, $CH_3—\dot{C}H_2$. De la propan pot deriva doi radicali izomeri :

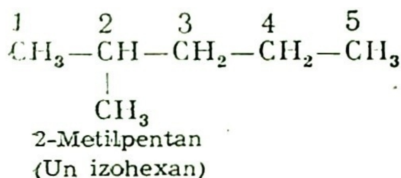


Radicalul propil Radicalul izopropil

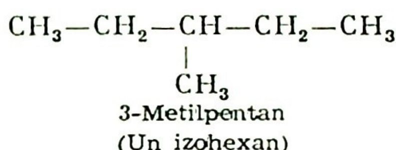
Numirea generală pentru radicalii derivați în modul arătat mai sus din alcani este radicali *alchil*.

Asemenea radicali apar și în stare liberă (radicali liberi), în cursul unor reacții chimice. Ei sînt extrem de reactivi și, de aceea, au o viață foarte scurtă (fracțiuni de secundă). Aici ne servim de noțiunea de radical numai pentru a forma numele compușilor chimici.

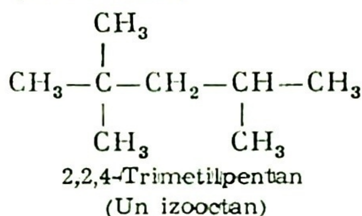
La hidrocarburile cu molecule mai mari, catena laterală poate ocupa diferite poziții în moleculă. De aceea este necesar să se indice poziția catenei laterale prin numerotarea atomilor de carbon din catena principală a moleculei, de ex :



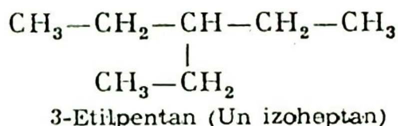
2-Metilpentan
(Un izohexan)



3-Metilpentan
(Un izohexan)



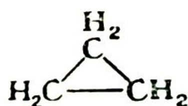
2,2,4-Trimetilpentan
(Un izooctan)



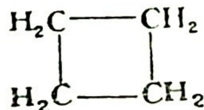
3-Etilpentan (Un izoheptan)

Cicloalcani. După cum am văzut, alcanii (numiți înainte și *parafine*) posedă catene deschise, numite aciclice (indiferent dacă aceste catene sînt sau nu ramificate).

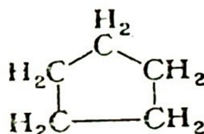
O altă clasă de hidrocarburi este aceea a *cicloalcanilor (cicloparafine)*, care conțin o catenă de carbon închisă sau ciclică (numită uneori și inel). Cîteva exemple de cicloalcani sînt :



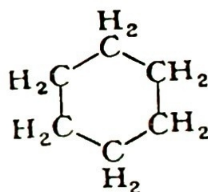
Ciclopropan



Ciclobutan



Ciclopentan



Ciclohexan

Formula generală a cicloalcanilor este C_nH_{2n}.

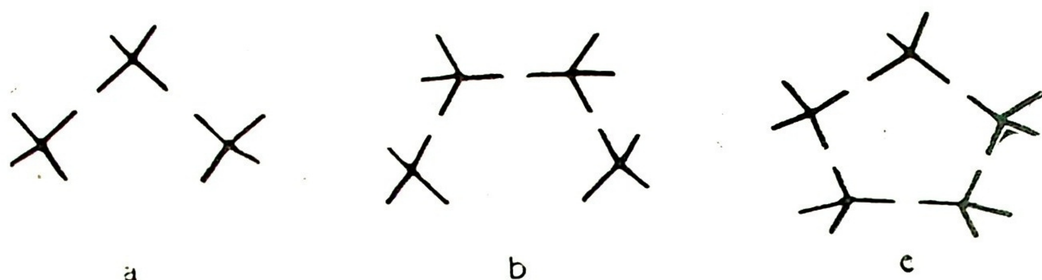
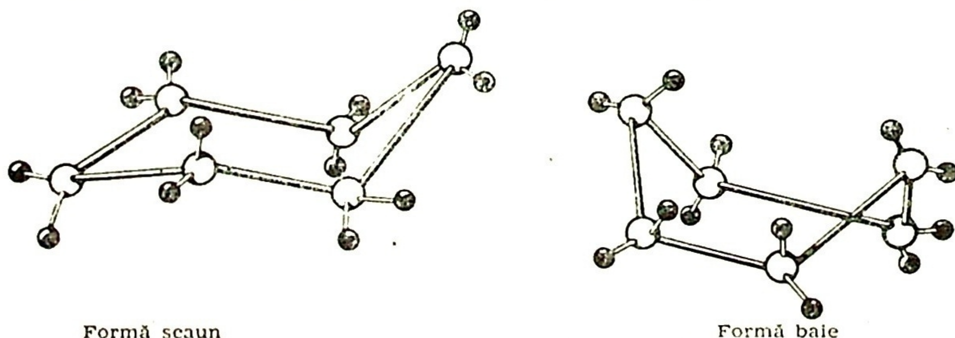


Fig. 6. Catene de carbon ilustrînd devierea unghiurilor de valență, necesară pentru închiderea unui ciclu în :
a. ciclopropan ; *b.* ciclobutan : *c.* ciclopentan.

Se cunosc și cicloalcani cu inele mai mari (pînă la circa C_{35}), dar aceștia sînt mai greu de obținut. Cei mai obișnuiți cicloalcani sînt *ciclopentanul* și *ciclohexanul*.

Ciclopropanul și *ciclobutanul* sînt mai greu de obținut și mai reactivi decît ciclopentanul și ciclohexanul, fiindcă în inelele acestor molecule unghiurile de valență ale atomilor de carbon sînt deviate de la valoarea normală de 110°C (vezi fig. 6). Această deviere a covalențelor provoacă o tensiune, întocmai ca la îndoirea unei sîrme de oțel. Devierea, deci și tensiunea cea mai mare, o are inelul ciclopropanului. Tensiunea, în ciclobutan este mai mică. Din cauza acestei tensiuni inelele ciclopropanului și ale ciclobutanului se deschid relativ ușor, fie la încălzire, fie în cursul reacțiilor chimice cu diferiți reactivi.

În ciclopentan unghiurile de valență nu sînt deviate de la valoarea tetraedrică normală ; inelul ciclopentanic practic nu are tensiune. De asemenea în ciclohexan unghiurile de valență au valoarea normală de circa 110°. Dacă inelul ciclohexanic ar fi plan, unghiurile de valență ale atomilor de carbon ar trebui să fie 120°, deci deviate în sens opus celui din inelele mici. În realitate atomii ciclohexanului nu sînt situați în același plan, ca în ciclurile mici, iar moleculele pot adopta două forme spațiale în care unghiurile de valență sînt cele normale, deci molecula nu are tensiune. Aceste forme sînt redate în următoarele formule și poartă denumirea de *formă scaun* și *formă baie* (fig. 7). Ele se transformă ușor, necontenit, una în alta, așa că există de fapt un singur ciclohexan.



Formă scaun — Formă baie

Fig. 7. Modelul inelului ciclohexanului.

De catenele cicloalcanilor pot fi legate catene laterale, în același mod ca în cazul hidrocarburilor liniare. Există de aceea un număr foarte mare de izomeri posibili ai cicloalcanilor, analogi cu izomerii alcanilor.

Stare naturală. Sursa cea mai abundentă de hidrocarburi din natură o constituie zăcămintele uriașe de petrol și de gaze naturale din scoarța pămîntului. Despre compoziția, exploatarea și prelucrarea acestor importante bogății naturale se va trata mai departe, într-un capitol separat.

Proprietăți fizice. Alcanii inferiori, metanul, etanul, propanul și butanii sînt substanțe gazoase la temperatura și presiunea ambiantă :

	CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
p.f.	$-162°C$	$-89°C$	$-42°C$	$-0,5°C$

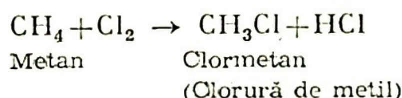
Termenii următori ai seriei omologe a alcanilor sînt lichide ; alcanii cu catenă normală conținînd 16 sau mai mulți atomi de carbon în moleculă sînt substanțe solide. Alcanii și cicloalcanii sînt insolubili în apă și au densitatea mai mică decît a apei. Se dizolvă însă în dizolvanți organici.

Alcanii inferiori (metan etc.) nu au miros. Pentru a fi recunoscut prin miros se adaugă în gazul metan din conducte și în gazele lichefiate din butelii substanțe urît mirositoare (compuși organici ai sulfului). Scopul acestor adaosuri este de a atrage atenția asupra unor scăpări accidentale ale gazelor în aer.

Alcanii și cicloalcanii sînt dizolvanți buni pentru un mare număr de substanțe organice. Pe această proprietate se bazează folosirea anumitor fracțiuni de petrol pentru curățirea petelor de pe haine, a pardoselilor etc. Pe aceeași proprietate se bazează folosirea fracțiunilor petroliere ușoare drept dizolvanți în industrie.

Proprietăți chimice. Alcanii erau considerați în trecut ca substanțe nereactive, de unde provine denumirea veche de parafine (*parum affinis* = cu afinitate mică). În realitate alcanii sînt destul de reactivi dacă se găsesc condiții potrivite pentru reacție.

a. *Reacții de substituție.* Metanul reacționează cu halogenii la lumină sau la cald (circa 500°C). Cu clorul se formează *clormetan (clorură de metil) :*



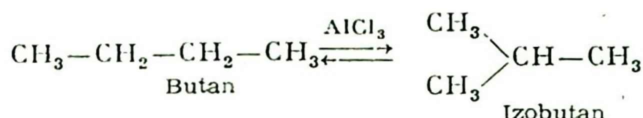
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Metan — Clormetan (Clorură de metil)

În această reacție un atom de hidrogen este înlocuit cu un atom de clor. Înlocuirea unui atom (sau grupe de atomi) prin alt atom (sau grupă de atomi) se numește *reacție de substituție.* Reacțiile de substituție sînt caracteristice compușilor saturați. Nu numai alcanii și cicloalcanii dau reacții de substituție ci și hidrocarburile din celelalte clase, precum și substanțe ca aldehidele și acizii. De asemenea, nu numai halogenii ci și alți compuși, ca de exemplu acizii azotic și sulfuric, pot înlocui hidrogenul din compușii organici, prin alte grupe de atomi. Reacțiile de sub-

stituție reprezintă deci un tip general, mult răspîndit, de reacție, al tuturor compușilor organici.

b. *Reacții de izomerizare.* Hidrocarburile saturate se pot transforma în izomeri sub influența unui catalizator (de ex. clorură de aluminiu anhidră). Astfel butanul normal trece în izobutan :



Reacția se numește *izomerizare* și este reversibilă. Ea are aplicații practice pentru obținerea benzinelor de calitate superioară, căci alcanii cu catene ramificate ard mai bine în motoarele cu explozie decît cei cu catene normale.

c. *Reacția de ardere.* În prezența oxigenului, alcanii ard pînă la bioxid de carbon și apă. Arderea butanului se poate formula astfel :



$$2\ C_4H_{10}+13\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2+10\ H_2O$$

Pe această reacție se bazează utilizarea alcanilor drept combustibil (gaz metan, benzină, motorină etc.).

Un amestec de aer și hidrocarbură, într-o anumită proporție, sub influența unei scîntei, se poate aprinde sau explodează violent. Concentrațiile limită ale metanului în aer, între care se poate produce explozia, sînt largi (între 5 și 15%). Din această cauză trebuie luate măsuri de precauție deosebite ca să nu existe pe conducte scăpări de gaze naturale, care pot provoca accidente foarte grave.

În motoarele cu ardere internă amestecul de aer și vapori de benzină este comprimat în cilindru și apoi aprins printr-o scînteie electrică. S-a constatat că benzinele care conțin hidrocarburi cu catenă liniară dezvoltă o putere mică a motorului. Hidrocarburile cu catenă ramificată, cum este izooctanul (vezi formula pag. 25) ard normal și dezvoltă o putere mai mare a motorului. Calitatea unei benzine se apreciază prin ardere într-un motor experimental în comparație cu un amestec de *n*-heptan (*număr octanic* 0) și izooctan (*număr octanic* 100). O benzină cu număr octanic de ex. 80 se comportă, în ce privește arderea în motorul cu explozie, ca un amestec de 80% izooctan și 12% *n*-heptan (în volume).

d. *Descompunerea termică a alcanilor.* Alcanii sînt stabili la temperatură înaltă. Totuși între 400—600° ei suferă descompuneri chimice, transformîndu-se în alte hidrocarburi cu moleculele mai mici. Descompunerea aceasta se practică pe scară mare în industria de petrol, sub numele de *cracare*.

EXERCIȚII

1. *Cîte structuri izomere corespund formulei moleculare* C_6H_{14}?
2. a. *Cîți litri de aer sînt necesari pentru a arde un litru de butan ?*

b. *Ce volum vor ocupa gazele de ardere după condensarea apei ?*
(Indicație : *se consideră 20% volume oxigen în aer și toate volumele măsurate la 0°C și 1 atm).*

3. *Cîți litri de aer (de 0°C și 1 atm) sînt necesari pentru a arde :*
a. *1 g ciclopentan ;*
b. *1 g ciclohexan ?*

4. *Se arde un amestec de 10 ml hidrocarbură gazoasă și 40 ml oxigen. După condensarea apei, rezultă 25 ml gaze de ardere, care prin absorbție în soluție de hidroxid de potasiu se reduc la 5 ml oxigen (toate volumele sînt măsurate la 0°C și 1 atm). Care este formula moleculară a hidrocarburii ?*

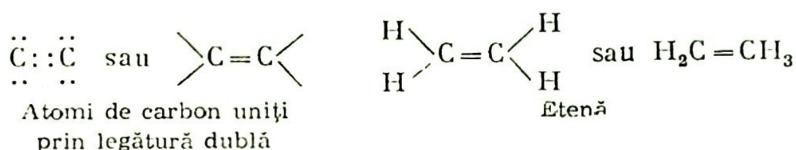
5. *Se ard 10 ml amestec gazos de propan-butan cu un exces de oxigen. Prin spălare cu soluție de* KOH, *volumul gazelor de ardere (din care apa a fost condensată în prealabil) scade cu 34 ml. Toate volumele sînt măsurate la aceeași temperatură și presiune. Ce compoziție în volume % avea amestecul inițial de propan-butan ?*

6. *Puterea calorică (cantitatea de căldură produsă la ardere) a hidrogenului fiind de 34 kcal/g, iar a metanului fiind 13,9 kcal/g, să se calculeze puterea calorică a celor două gaze exprimată în kcal/l (gazul este considerat de 0°C și 1 atm).*

CAPITOLUL III

ALCHENE

Despre legătura dublă. Alcanii și cicloalcanii, descriși în capitolul precedent, conțin în moleculele lor numai legături covalente de doi electroni, C—C și C—H. Alchenele mai conțin, în afară de aceste două tipuri de legături, și *legături duble* între doi atomi de carbon. Legăturile duble iau naștere prin participarea a patru electroni : fiecare atom are astfel un octet de electroni complet :



Atomi de carbon uniți prin legătură dublă

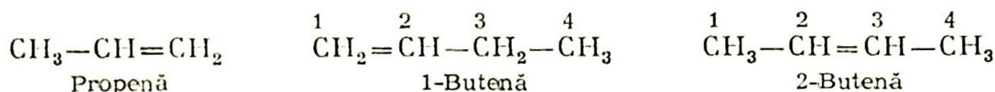
Etenă

Nomenclatură. Cea mai simplă alchenă, *etena,* are deci molecula compusă din doi atomi de carbon (și patru atomi de hidrogen). Termenul următor al seriei, alchena cu trei atomi de carbon, se numește *propenă,* cele cu patru atomi de carbon *butene,* cele cu cinci atomi de carbon *pentene* etc. După cum se vede, numele alchenelor se formează din numele alcanilor corespunzători, schimbînd silaba finală *an* în *enă.*

După o nomenclatură mai veche, dar încă mult utilizată, alchenele se numesc și *olefine.* Etena este adesea numită și etilenă, propena *propilenă,* butenele *butilene* etc.

Compușii care conțin legături duble în moleculele lor se numesc *nesaturați,* fiindcă dau reacții de adiție (despre aceste reacții se va discuta mai departe).

Structură. Izomerie. Există o singură etenă și o singură propenă, dar pot exista mai multe butene.

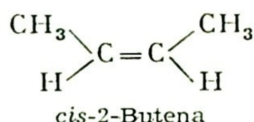


Propenă 1-Butenă 2-Butenă

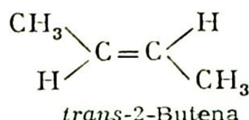
Sînt posibile două butene cu catenă liniară : una are dubla legătură în poziția 1—2 și este numită 1-butenă, cealaltă are dubla legătură în poziția 2—3 și este numită 2-butenă. (Numiri mai complete ar fi : 1,2-butena și 2,3-butena, dar a doua cifră indicînd poziția se subînțelege.) 1-Butena și 2-butena sînt *izomeri de poziție.*

De fapt există două 2-butene, și nu una singură cum indică formula de mai sus, puțin simplificată. Acest tip nou de izomerie se datorește unei proprietăți caracteristice a dublei legături. Am văzut mai sus (pag. 20) că cei doi atomi de carbon din legătura simplă C—C se rotesc liber unul față de celălalt (la fel se comportă toate legăturile simple). *Legătura dublă nu permite rotația atomilor pe care îi leagă.* Cei patru atomi de hidrogen din molecula etenei ocupă poziții fixe, aflîndu-se în același plan cu cei doi atomi de carbon. (Toată molecula este plană și unghiurile dintre valențe sînt de 120°.).

Cele două 2-butene au următoarele structuri :



cis-2-Butena



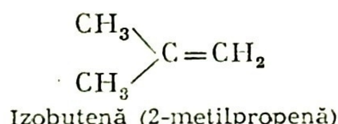
trans-2-Butena

În izomerul *cis* cele două grupe CH_3 (și la fel cei doi atomi H) sînt de aceeași parte a dublei legături ; la izomerul *trans* cele două grupe sînt situate una de o parte, alta de cealaltă a dublei legături.

Izomerii de acest fel se numesc *izomeri cis-trans* sau izomeri geometrici. Izomeria geometrică este o formă de *izomerie sterică* sau *spațială*, căci cele două grupe metil ocupă poziții diferite în spațiu, cele două structuri putînd fi considerate, într-un anumit sens, identice.

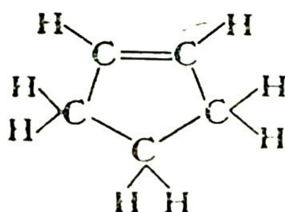
Izomerii *cis-trans* se deosebesc, întocmai ca izomerii obișnuiți, prin proprietățile lor fizice (puncte de fierbere, puncte de topire, densități) și prin multe din proprietățile lor chimice.

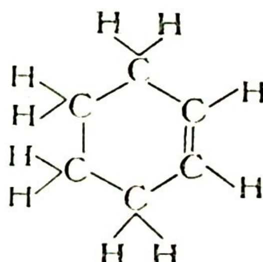
Cele trei butene despre care am vorbit pînă acum au același schelet ca *n*-butanul. Există o a patra butenă, numită *izobutenă* (sau 2-metilpropenă) care are scheletul izobutanului.



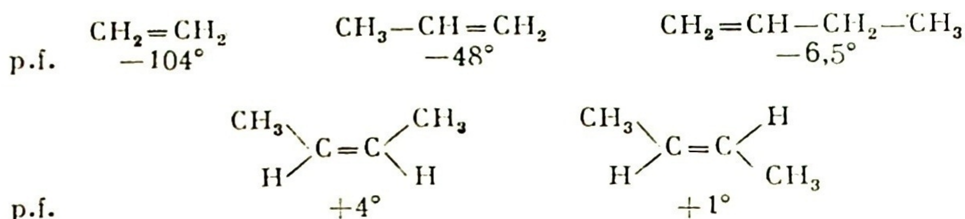
Izobutenă (2-metilpropenă)

După cum se vede în cele arătate mai sus, de la fiecare alcan derivă un număr de alchene izomere, număr cu atît mai mare cu cît moleculele sînt mai mari. De asemenea, de la cicloalcani derivă *cicloalchene*, de ex.


Ciclopentena

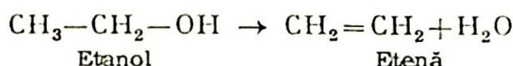

Ciclohexena

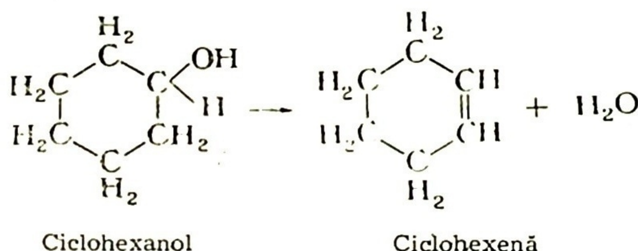
Proprietăţi fizice. Etena, propena şi butenele sînt substanţe gazoase la temperatura şi presiunea obişnuită, după cum se vede din punctele lor de fierbere :



Termenii următori ai seriei omologe a alchenelor sînt lichizi, iar cei superiori sînt solizi. Densităţile alchenelor sînt puţin mai mari decît ale alcanilor, dar întotdeauna mai mici decît a apei. În apă alchenele sînt insolubile, ca şi alcanii ; se dizolvă însă în dizolvanţi organici (alcool, eter, hexan etc.).

Metode de preparare. 1. *Prepararea din alcooli.* Prin încălzire cu acid sulfuric sau cu alţi acizi tari, la 150—200°, alcoolii elimină apă şi dau alchene. Din etanol se obţine astfel *etena,* iar din ciclohexanol se obţine *ciclohexena :*





Reacţiile de acest fel se numesc *reacţii de eliminare.*

EXPERIENŢĂ. *Obţinerea etenei din etanol.* Se lucrează într-un balon cu fund rotund de 1,5 l prevăzut cu o pîlnie de picurare de 100 ml şi un tub pentru ieşirea gazului degajat, legat printr-un cauciuc de două vase spălătoare conţinînd hidroxid de sodiu 15% (vezi fig. 8).

În balon se introduc 30 g nisip sau sulfat de aluminiu anhidru şi o soluţie preparată separat prin adăugarea a 45 ml H_2SO_4 conc. în 15 ml etanol (*atenţie,* dizolvarea este exotermă !). Se încălzeşte la început cu flacără mică pînă cînd începe degajarea de gaz, apoi se picură încet din pîlnia de picurare un amestec de acid

sulfuric și etanol preparat separat prin adăugarea a 85 ml H_2SO_4 conc. în 95 ml etanol (amestecul se face cu răcire exterioară). Debitul etenei ce se degajă se reglează prin viteza de picurare și încălzire.

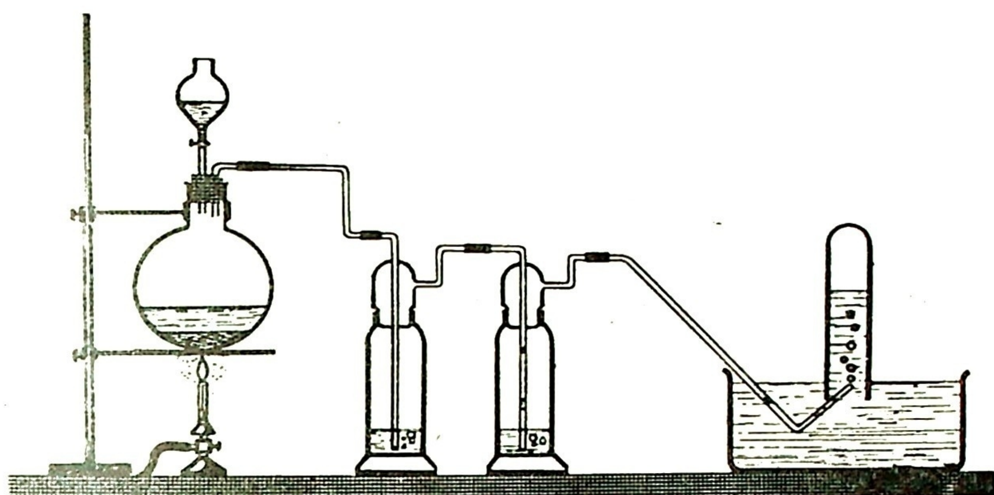
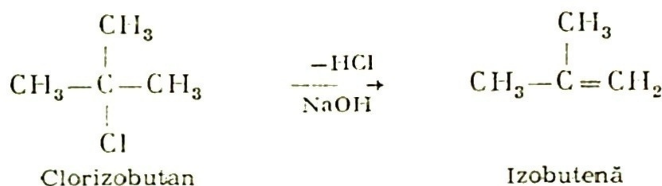


Fig. 8. Instalație de laborator pentru obținerea etenei din etanol și acid sulfuric.

2. *Eliminarea de hidracizi din compuși halogenați.* Se formează alchene prin încălzirea compușilor halogenați cu baze tari. Reacția aceasta decurge deosebit de ușor atunci cînd compusul halogenat este ramificat, ca, de ex. :

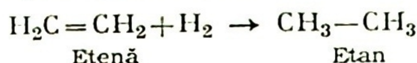


3. *Alchene din gazele de cracare.* În procesele de cracare a alcanilor, aplicate în industrie, se formează cantități mari de alchene. Despre această sursă importantă de alchene se va discuta mai departe.

Proprietăți chimice. 1. *Reacții de adiție ale alchenelor.* Caracteristice pentru toți compușii conținînd duble legături sînt *reacțiile de adiție.* Sub acțiunea a diferiți reactanți, una din legăturile dublei legături se desface, iar cei doi atomi de carbon se leagă de atomi sau de grupe de atomi proveniți din reactant.

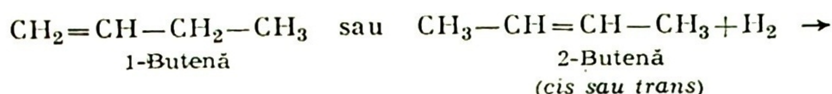
Substanțele capabile să dea reacții de adiție se numesc nesaturate ; prin adiție ele se transformă în substanțe saturate. Vom menționa cîteva exemple :

a. Hidrogenarea alchenelor. Prin adiția hidrogenului la dubla legătură a alchenelor se obțin hidrocarburile saturate corespunzătoare. Din etenă se obține etan, din butene se obține n-butan :



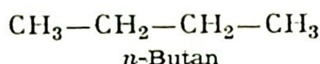
$$H_2C=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$

Etenă — Etan



$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \quad \text{sau} \quad CH_3-CH=CH-CH_3+H_2 \rightarrow$$

1-Butenă — 2-Butenă (*cis sau trans*)



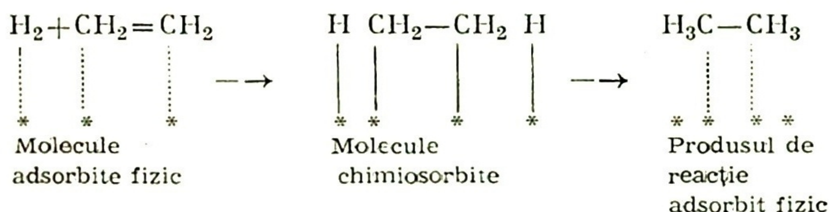
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

n-Butan

Adiția hidrogenului la dubla legătură are loc numai în prezența unui catalizator solid care, conform definiției catalizatorilor, rămîne neschimbat. Buni catalizatori de hidrogenare sînt nichelul, paladiul și platina, în stare fin divizată.

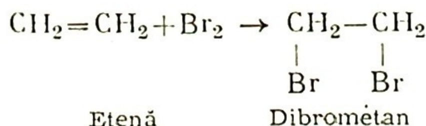
O astfel de reacție, numită *cataliză heterogenă,* se petrece în stratul unimolecular de molecule fixate temporar pe suprafața catalizatorului.

Sînt dovezi certe că moleculele care reacționează nu sînt atrase de catalizator numai prin forțe fizice (adsorbite), ci sînt fixate de suprafața catalizatorului prin legături asemănătoare covalențelor (chimiosorbite). Moleculele de hidrogen se desfac chiar în atomi de hidrogen. Hidrogenarea etenei se poate deci reprezenta astfel (steluțele reprezintă atomi de pe suprafața catalizatorului) :



Alchenele gazoase se hidrogenează amestecîndu-le cu hidrogen și trecînd amestecul printr-un tub în care se află catalizatorul. Alchenele obișnuite se hidrogenează la temperatura camerei, dar în unele cazuri sînt necesare temperaturi mai ridicate, pînă la 100° și chiar 200°. Alchenele lichide se agită, împreună cu catalizatorul, într-o atmosferă de hidrogen. Ridicarea presiunii hidrogenului (pînă la 100 sau 200 atm) mărește mult viteza reacției. Hidrogenările sub presiune se efectuează în vase de oțel speciale (autoclave).

b. Adiția halogenilor. Halogenii (cel mai ușor clorul și cel mai greu iodul) se adiționează ușor la alchene formînd dihalogeno-derivați :

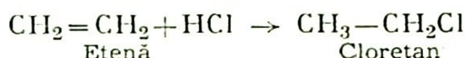


Reacția servește la recunoașterea calitativă a alchemelor și la dozarea lor cantitativă (folosind soluții de brom de concentrație cunoscută).

EXPERIENȚA. *Adiția bromului la alchene. Prepararea apei de brom.* Într-o sticlă de 250 ml cu dop rodat se introduce 200 ml apă și 0,5 ml brom. Se agită energic. (*Atenție!* bromul produce arsuri pe piele, iar vaporii de brom sînt toxici.)

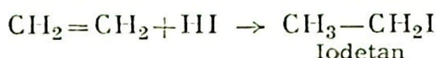
Reacția etenei cu apa de brom. Într-o eprubetă se introduc 5 ml apă de brom diluată (obținută din soluția saturată de mai sus prin diluarea de 5—10 ori) și se barbotează etenă preparată în experiența de la pagina 32. După cîteva minute soluția se decolorează (dibrometanul este incolor).

c. Adiția acizilor. Hidracizii (HCl, HBr, HI) se adiționează la alchene cu formare de compuși halogenați:



$$CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl$$

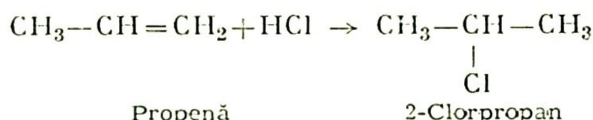
Etenă — Cloretan



$$CH_2{=}CH_2 + HI \rightarrow CH_3{-}CH_2I$$

Iodetan

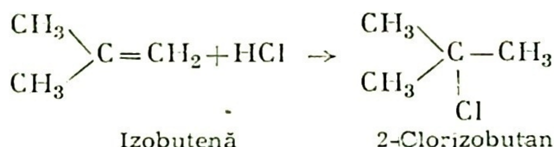
Cînd cei doi atomi de carbon ai dublei legături sînt substituți diferit, adiția hidracizilor ar putea decurge, în principiu, în două moduri diferite. Astfel din propenă și acid clorhidric s-ar putea forma 1-clorpropan sau 2-clorpropan. În realitate se formează numai acesta din urmă:



$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CH(Cl){-}CH_3$$

Propenă — 2-Clorpropan

Din izobutenă se formează 2-clorizobutanul (2-clor-2-metilpropanul):



$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_2C(Cl){-}CH_3$$

Izobutenă — 2-Clorizobutan

În adițiile de acest fel, *atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.* Această comportare a alchenelor este cunoscută sub numele de *regula lui Markovnikov* (1870).

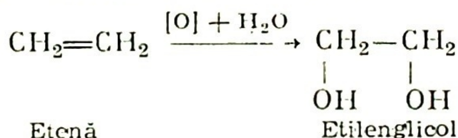
Acizii oxigenați se adiționează la alchene în mod similar cu hidracizii. Vom menționa ca exemplu adiția acidului sulfuric la alchene:



$$CH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_3H$$

Etenă — Sulfat acid de etil

2. *Oxidarea alchenelor.* a. Alchenele reacționează cu soluție bazică de permanganat de potasiu dînd naștere la *dioli* (dialcooli sau glicoli). Reacția poate fi formulată ca adiția unui atom de oxigen, cedat de agentul oxidant, și a unei molecule de apă la dubla legătură alchenică:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{[O] + H_2O} CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

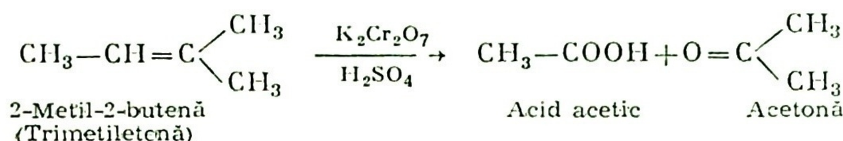
Etenă — Etilenglicol

* [O] simbolizează o oxidare cu un agent oxidant oarecare, diferit însă de oxigenul molecular. În mod similar [H] indică o reducere în care nu este implicat însă hidrogenul molecular.

EXPERIENȚA. *Oxidarea alchenelor cu soluție de permanganat de potasiu. Prepararea reactivului.* Într-un vas Erlenmeyer de 100 ml se amestecă volume egale dintr-o soluție de permanganat de potasiu 2% și carbonat de sodiu 5%. Soluția obținută se diluează de circa 10 ori.

Reacția etenei cu $KMnO_4$. Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluție din reactivul de mai sus și se barbotează etenă obținută în experiența de la pagina 32. Are loc decolorarea soluției violete și precipitare de bioxid de mangan brun care se depune prin ședere.

b. Un alt agent oxidant folosit în oxidarea alchenelor este b i c r o m a t u l d e p o t a s i u în soluție acidă (acid sulfuric) sau trioxid de crom în acid acetic. În aceste condiții se rupe legătura dintre cei doi atomi de carbon dublu legați. Carbonul dublei legături care poartă un hidrogen dă un *acid carboxilic ;* carbonul disubstituit al dublei legături dă o *cetonă :*



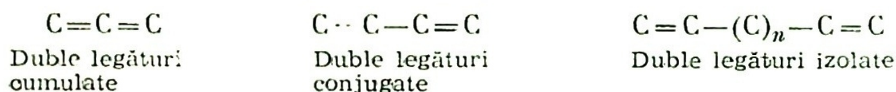
$$CH_3-CH=C(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} CH_3-COOH + O=C(CH_3)_2$$

2-Metil-2-butenă (Trimetiletenă) — Acid acetic — Acetonă

Reacția servește la determinarea poziției unei duble legături în molecula unei alchene. Se izolează acizii sau cetonele formate. Aceștia avînd molecule mai mici structura lor este ușor de determinat.

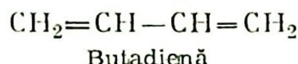
DIENE

Moleculele care conțin două duble legături se numesc *diene,* cele care conțin trei duble legături, *triene,* cele care conțin mai multe duble legături, *poliene.* Două duble legături pot ocupa poziții diferite în moleculă, anume poziții *cumulate* (legăturile duble sînt vecine), *conjugate* (legăturile duble alternează cu legături simple) sau *izolate :*



$C=C=C$	$C=C-C=C$	$C=C-(C)_n-C=C$
Duble legături cumulate	Duble legături conjugate	Duble legături izolate

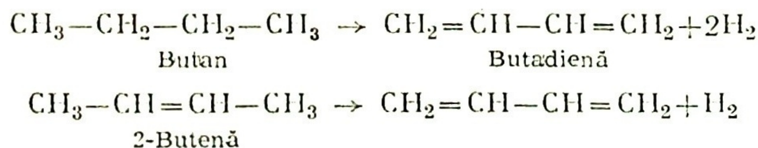
Printre diene cea mai importantă este *butadiena,* o hidrocarbură cu patru atomi de carbon și două duble legături conjugate :



$$CH_2=CH-CH=CH_2$$

Butadienă

Industrial butadiena se obține în mari cantități prin dehidrogenarea catalitică a butenelor, amestecate cu butan, obținute din gaze de cracare :



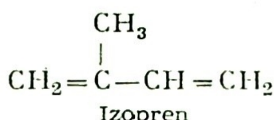
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2$$

Butan — Butadienă

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2$$

2-Butenă

Butadiena este un gaz cu p.f. —5°. Omologul superior al butadienei, metilbutadiena sau *izoprenul*, are p.f. 34°C.

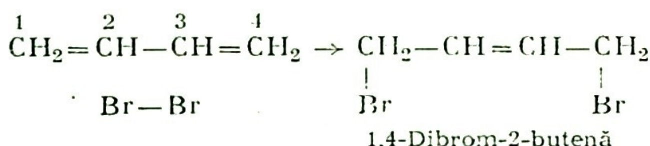


Izopren

Izoprenul se obține prin descompunerea termică a cauciucului natural. Se obține de asemenea din izopentan prin dehidrogenare catalitică, dar această reacție este mai greu de realizat industrial decît în cazul fabricării butadienei.

Dienele dau în general reacțiile de adiție ale dublelor legături. Ele prezintă însă și unele reacții speciale caracteristice.

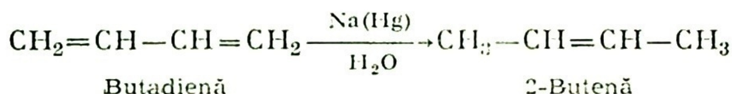
Adiția bromului la diene. În loc să se adiționeze la una din cele două duble legături ale butadienei, bromul se adiționează la marginile moleculei (adiția 1,4) ; totodată apare o dublă legătură între atomii de carbon din pozițiile 2 și 3 :



1,4-Dibrom-2-butenă

Cu un exces de brom se formează firește 1,2,3,4-tetrabrombutanul.

Hidrogenarea dienelor. Adiția 1,4 este regula generală de adiție la diene cu duble legături conjugate. Astfel dienele se hidrogenează în pozițiile 1,4, cînd sînt tratate cu metale în prezență de donori de protoni (de ex. cu sodiu metalic și un alcool sau cu amalgam de sodiu și apă) :



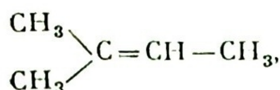
Butadienă 2-Butenă

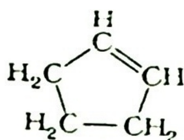
EXERCIȚII

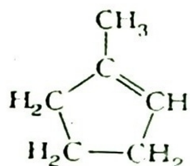
1. *Cîte alchene izomere sînt posibile, avînd formula moleculară* C_6H_{12} ?
2. a. *Poate exista izomerie geometrică în cazul 2-metil-1, 3-butadienei (izoprenului) ?*
   b. *Dar în cazul 1-metil-1,3-butadienei ?*
   c. *Scrieți structurile izomere posibile pentru compușii de mai sus.*
3. *Cîți litri de etenă (la 0°C și 1 atm) vor rezulta prin eliminarea apei din 25 ml alcool etilic (densitatea 0,788) ?*
4. *Din cîte grame de ciclohexenă și cîți litri de hidrogen (la 0°C și 1 atm) se pot obține 50 g ciclohexan ?*
5. *Un amestec de 1 volum etenă și 4 volume hidrogen este comprimat la 25 atm într-un reactor ce conține catalizatorul de*

hidrogenare. Care va fi presiunea (la aceeași temperatură) la sfîrșitul hidrogenării ?

6. *Scrieți structurile compușilor halogenați rezultați prin adiția acidului clorhidric la următoarele alchene :*





;


7. *Scrieți ecuația adiției acidului sulfuric la propenă, știind că reacția decurge cu respectarea regulii lui Markovnikov.*
8. *Prin oxidarea unui mol de alchenă, cu bicromat de potasiu și acid sulfuric rezultă 1 mol acid acetic,* $CH_3—COOH$, *și 1 mol de acid propionic,* $CH_3—CH_2—COOH$. *Care este structura alchenei ?*
9. *Prin reacția unui litru de alchenă gazoasă (măsurată la 0°C și 1 atm), cu un exces de apă de brom, s-au obținut 9,02 g produs de adiție.*

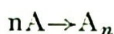
   a. *Ce formulă moleculară are alchena ?*

   b. *Pot exista mai multe structuri izomere ale compusului nesaturat ?* (Indicație : *se calculează masa moleculară a alchenei.)*

CAPITOLUL IV

POLIMERIZAREA ALCHENELOR. COMPUŞI MACROMOLECULARI

Moleculele alchenelor şi ale altor substanţe nesaturate au proprietatea de a se uni între ele prin intermediul dublei legături, formînd *polimeri*. Reacţia se numeşte *polimerizare*, iar alchena folosită ca materie primă se numeşte *monomer*. Dacă se notează monomerul (alchena) cu A, reacţia de polimerizare poate fi reprezentată schematic :



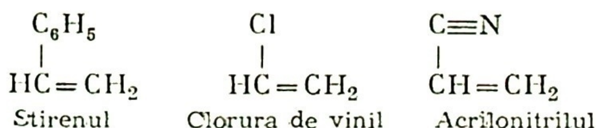
$$nA \rightarrow A_n$$

Se numeşte *grad de polimerizare*, n, numărul de molecule de monomer care se unesc pentru a forma polimerul. Cînd gradul de polimerizare este mic, 2,3,4 etc., polimerii respectivi se numesc *dimeri, trimeri, tetrameri* etc. În afară de asemenea *polimeri inferiori*, se cunosc şi aşa-numiţii *polimeri înalţi*.

În aceştia gradul de polimerizare n este foarte mare, cîteva sute sau chiar mii. Aceşti polimeri înalţi sînt compuşi din molecule uriaşe numite *macromolecule*. Structura macromoleculelor a fost descoperită de H. Staudinger în 1926. Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară, anume un polimer al izoprenului. Un număr mare de compuşi macromoleculari se obţin industrial, prin metode sintetice.

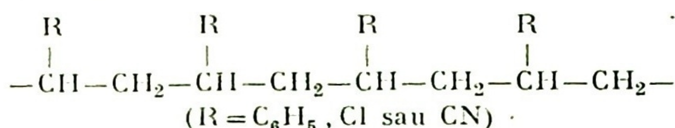
Se cunosc multe procedee de polimerizare, avînd la bază diferite reacţii chimice. Ne vom ocupa aici de polimerizarea macromoleculară prin radicali liberi.

Polimerizarea macromoleculară. Alchenele simple, cum sînt etena şi propena, se transformă în macromolecule numai cu greu, şi în condiţii speciale, după cum vom arăta mai departe. Există însă unii compuşi posedînd o dublă legătură de care este legată o grupă de atomi, alta decît hidrogen sau alchil. Aceştia se polimerizează mult mai uşor. Vom menţiona ca exemple următorii monomeri utilizaţi mult în industria compuşilor macromoleculari :



Polimerizarea constă în unirea „cap la coadă“ a unui mare număr de monomeri ducînd la o moleculă de forma unui fir foarte lung (moleculă filiformă).

Din stiren de exemplu rezultă *polistiren,* din clorura de vinil rezultă *policlorură de vinil.* Acești polimeri au molecule imense compuse din catene de formă alungită :



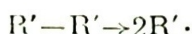
Gradul de polimerizare este mai mare de 100 putînd ajunge pînă la 10 000 și chiar mai mult.

Reacția de polimerizare macromoleculară se produce de multe ori de la sine, la rece sau la o slabă încălzire, sau sub influența luminii. Astfel stirenul, un lichid incolor, conservat mai multă vreme în sticle obișnuite, în care poate pătrunde aerul pe lîngă dop, se transformă în polistiren, o masă dură și rezistentă, incoloră și transparentă. Pentru a scoate blocul de polistiren astfel format sîntem obligați să spargem sticla.

În practica industrială, se folosesc pentru polimerizare *inițiatori (promotori) de polimerizare,* care permit conducerea polimerizării în mod controlat, pînă la gradul de polimerizare voit.

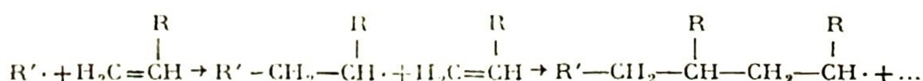
Inițiatorii de polimerizare nu sînt catalizatori, căci nu se regăsesc neschimbați după reacție, ci se consumă în cursul reacției. Spre deosebire de reactanții obișnuiți, ei se consumă însă într-o proporție foarte mică față de monomer. Fiecare moleculă de inițiator dă naștere unei macromolecule de polimer. Pentru a obține un polimer compus din 1 000 molecule de monomer (gradul de polimerizare z=1 000) este deci suficient să utilizăm 0,001 moli inițiator la un mol de monomer.

Inițiatorii sînt compuși organici conținînd, în molecula lor, o legătură foarte slabă (de ex. o legătură O—O ca în peroxidul de hidrogen) și care deci se rupe ușor. Prin încălzire slabă, la 50—80°, molecula de inițiator se rupe în doi radicali liberi, ceea ce se poate reprezenta schematic în modul următor :



După cum s-a mai spus (pag. 25), un *radical liber* este o moleculă care posedă la unul din atomii ei un octet incomplet, adică numai șapte electroni. Punctul din formula de mai sus reprezintă electronul necombinat, impar, de la atomul radicalic. Firește, un asemenea radical liber este foarte reactiv. El se transformă repede într-o moleculă stabilă, de exemplu el se unește covalent cu un alt radical liber.

Dacă un asemenea radical reactiv este produs în prezența unui monomer de felul celor descriși aici, el se adiționează la dubla legătură a acestuia. În modul acesta ia naștere un nou radical liber, care se unește cu o nouă moleculă de monomer :



Procesul acesta se repetă de multe ori, fiecare treaptă necesitînd un timp foarte scurt. Reacțiile radicalilor liberi au loc cu viteză foarte mare. În fiecare reacție ia naștere un nou radical liber. O reacție de acest tip se numește o *reacție înlănțuită de polimerizare*.

La un moment dat, doi asemenea radicali mari (sau macroradicali) se întîlnesc la marginile lor radicalice și se combină între ei. Se produce o întrerupere a lanțului de reacții ; s-a format macromolecula finală. Este ușor de văzut că macromolecula (sau gradul de polimerizare) va fi cu atît mai mare, cu cît se utilizează mai puțin inițiator. Gradul de polimerizare poate fi deci controlat, într-o oarecare măsură, prin cantitatea de inițiator introdusă în reacție. Este ușor de înțeles, de asemenea, că macromoleculele obținute prin polimerizările de acest fel nu sînt egale între ele, lungimea catenei macromoleculare depinzînd de hazardul întîlnirii a doi macroradicali, în curs de creștere, în soluție.

Există și un alt mijloc de a întrerupe un lanț de reacții de polimerizare, anume prin introducerea în amestec a unui *inhibitor*. Se numesc inhibitori substanțele care reacționează cu radicali liberi, transformîndu-i în substanțe stabile. Se utilizează inhibitori și pentru a prezerva monomerii de o polimerizare spontană, prin oxigenul din aer sau prin lumină (care de asemenea dau naștere la radicali liberi, inițiatori de reacții de polimerizare). Unii inhibitori mai stabili nu opresc complet ci numai încetinesc reacția de polimerizare. Aceștia se numesc *moderatori* și sînt mult utilizați în industrie.

De multe ori este necesar, pentru a obține produși cu anumite proprietăți voite, de a supune polimerizării un amestec din doi monomeri, de obicei în proporție inegală. Procesul se numește *copolimerizare*, iar compusul *copolimer*. Într-un asemenea copolimer, catena principală este aceeași ca într-o macromoleculă filiformă obișnuită, dar grupele laterale R diferă din loc în loc (vom întîlni mai departe un exemplu de copolimer la cauciucul sintetic butadienă-stiren).

Proprietățile polimerilor macromoleculari. Proprietatea cea mai însemnată a compușilor macromoleculari, aceea pe care se bazează principalele lor utilizări practice, este marea lor rezistență mecanică, la tracțiune, rupere, îndoire, abraziune (radere), forfecare etc. Această mare rezistență mecanică se datorește în primul rînd macromoleculelor însăși, a căror rupere presupune desfacerea unor legături covalente, ceea ce necesită un mare consum de energie. În al doilea rînd, macromoleculele sînt unite între ele prin forțe de atracție dintre molecule (forța de coeziune). Forțele acestea sînt slabe, dar punctele de contact dintre macromolecule fiind numeroase, acțiunea lor se însumează.

Substanțele compuse din macromolecule filiforme sînt amorfe. La încălzire nu se topesc la temperaturi fixe (cum se topesc substanțele cristalizate obișnuite), dar ele se înmoaie progresiv la cald. În această stare sînt plastice, adică pot fi comprimate în forme sau tipare metalice. La răcire aceste materiale se întăresc din nou, de aceea, ele se numesc *termoplastice*. De aici vine numele de *mase plastice*, care se dă adesea produselor de polimerizare macromoleculară.

Compușii macromoleculari sînt buni izolatori electrici și sînt utilizați pe scară mare în industria electrotehnică și electronică.

Mulți compuși macromoleculari se dizolvă în dizolvanți potriviți, de exemplu polistirenul în benzen. Înainte de a se dizolva, compușii macromoleculari se îmbibă încet cu cantități mari de dizolvant, mărindu-și volumul. Dizolvarea se face prin urmare progresiv.

Trebuie să adăugăm că termoplasticitatea și facultatea de a se dizolva le întîlnim numai la compușii cu macromoleculele filiforme. Există, după cum vom vedea, compuși cu macromolecule uriașe tridimensionale, care nu se înmoaie la încălzire și sînt insolubili (un exemplu este bachelita).

Compuși macromoleculari mai importanți. *Polietena* se obține industrial prin polimerizarea etenei lichide, la presiune mare (1 000—2 000 atm) și la temperatură joasă, cu urme de oxigen (O_2) ca promotor. Gradul de polimerizare variază între 1 000 și 2 000 (masa moleculară 28 000—56 000). Moleculele polietenei sînt compuse din catene identice acelora din alcanii cu catene normale, dar mult mai lungi decît ale acestora :



$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$

Aceste catene au și foarte rare ramificații, datorite unor reacții secundare. Polietena se fabrică după acest procedeu la combinatul petrochimic de la Brazi.

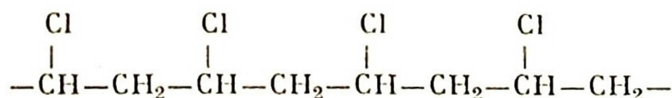
Un procedeu mai nou pentru polimerizarea etenei constă în tratarea acesteia, la presiunea normală, cu un inițiator de polimerizare organometalic. Acesta se obține din trietil-aluminiu $(C_2H_5)_3Al$ și tetraclorură sau triclorură de titan ($TiCl_4$ sau $TiCl_3$).

Polietena se prezintă ca o masă albă, transparentă, flexibilă, cu foarte bună rezistență mecanică, electrică și chimică. Se utilizează pe scară mare sub formă de foi sau saci pentru ambalajul diferitelor produse, precum și în agricultură pentru protejarea răsadurilor contra frigului în nopțile de primăvară.

Polipropena se obține mai greu decît polietena și numai prin procedeul cu inițiator organo-metalic. Are o rezistență mecanică mai bună decît polietena și poate servi la fabricarea de fire.

Polistirenul are un grad de polimerizare mare (masa moleculară 250 000—1 000 000) și se prezintă ca o sticlă perfect transparentă, foarte rezistentă, ce poate fi lucrată la strung. Pe la 100° devine plastic, iar la 150° poate fi injectat sau presat în forme, de obicei amestecat cu coloranți sau materiale de umplutură. Datorită proprietăților sale izolatoare electrice foarte bune, polistirenul este mult utilizat pentru construirea de aparate electrice.

Policlorura de vinil se fabrică din clorură de vinil, la combinatul chimic Borzești. Produsul conține catene lungi de forma :



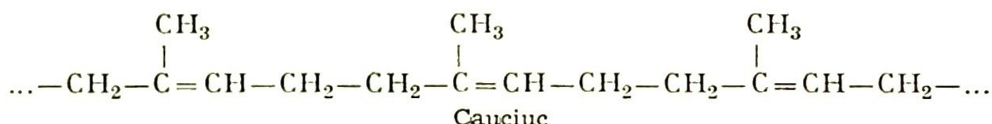
$$-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{CH}}-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)-CH_2-$$

Policlorura de vinil se folosește în amestec cu materiale inerte și cu coloranți. Materialul acesta, tras sub formă de foi, servește pentru fabricarea de obiecte de mare consum ca de exemplu covoare pentru pardoseli, genți, mantale de ploaie etc. Din policlorură de vinil se fabrică și conducte ce pot înlocui adesea foarte bine conductele metalice.

Cauciucul. Cauciucul natural se găsește sub forma unei emulsii, cu aspectul laptelui, și numită de aceea *latex*, în sucul multor plante, cum sînt, de exemplu, la noi în țară, păpădia și laptele cucului. Pentru obținerea industrială a cauciucului servește numai *Hevea brasiliensis*, un arbore originar din regiunea fluviului Amazon, dar cultivat, în plantații uriașe, mai ales în Federația Malaeză și Indonezia.

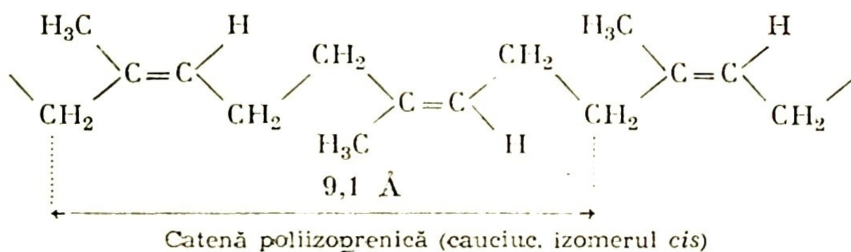
Din latexul obținut prin crestarea scoarței copacului, se precipită cauciucul prin acidulare cu acid acetic. Cauciucul astfel obținut se prezintă ca o masă albă, translucidă, numită *crep*. După un alt procedeu, latexul este evaporat pe foc direct, iar cauciucul rezultat este tras în foi. Acest material se prezintă ca o masă brună translucidă cu miros de fum.

Cauciucul natural este un polimer cu formula brută (C_5H_8) în care *n* (gradul de polimerizare) variază între 1 000 și 5 000. Prin încălzire sub presiune scăzută, cauciucul se descompune dînd izopren. Cauciucul poate fi deci considerat ca un polimer al izoprenului și este compus din macromolecule de tipul formulat mai departe. După cum se vede, catena macromoleculară a cauciucului se deosebește de a polimerilor descriși mai sus prin faptul că ea conține, în afară de legături simple, și legături duble între atomi de carbon.



Cauciuc

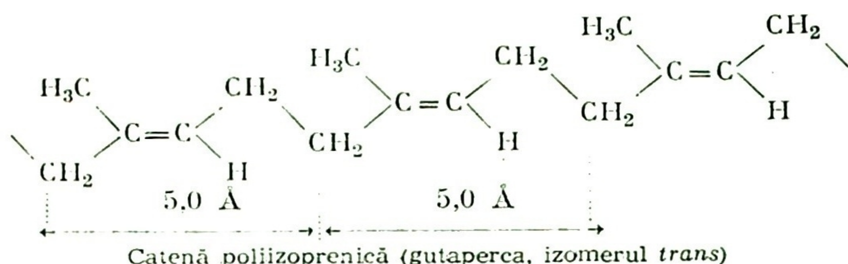
În cauciucul natural, dublele legături au structură *cis* în raport cu catena principală. Molecula este compusă din unități identice între ele, cu o lungime de 9,1 Å :



Catenă poliizoprenică (cauciuc, izomerul *cis*)

O altă formă posibilă a catenei poliizoprenice este aceea cu structura *trans* a legăturilor duble. Această izomerie este de același tip cu cea discutată mai înainte la 2-butenă (vezi pag. 31). Această formă a fost de asemenea găsită în unele plante tropicale și este cunoscută sub numele de *gutapercă*. Gutaperca diferă mult de

cauciuc prin elasticitatea ei și prin alte proprietăți și este mult mai puțin utilizată. Macromolecula de gutapercă este construită din unități cu lungime de 5,0 Å.



Catenă poliizoprenică (gutaperca, izomerul *trans*)

Cauciucul natural poate suferi alungiri mai mari decît compușii macromoleculari obișnuiți, revenind la dimensiunile inițiale după încetarea tracțiunii. Această elasticitate extraordinară se datorește încolăcirii macromoleculelor care iau formă de spirale neregulate sau ghemuri. Flexibilitatea mare a macromoleculelor este rezultatul rotației libere în jurul legăturilor simple C—C. Prin întindere, sub influența unei forțe mecanice, macromoleculele se orientează mai mult sau mai puțin paralel.

Ca și ceilalți compuși cu macromolecule filiforme, cauciucul este plastic. Întins peste o anumită limită el nu mai revine la forma și dimensiunile inițiale. Macromoleculele, care nu sînt unite între ele decît prin forțe de atracție slabe (forțe de coeziune), se deplasează unele față de altele. Plasticitatea crește cu temperatura.

Pentru a putea fi utilizat practic, cauciucul este supus unei transformări chimice numită vulcanizare. Prin vulcanizare elasticitatea cauciucului rămîne neschimbată, plasticitatea însă dispare. Cu alte cuvinte, obiectele făcute din cauciuc vulcanizat, deși elastice, nu sînt deformabile ireversibil cînd sînt supuse unor eforturi mecanice.

Vulcanizarea cauciucului constă în amestecarea lui cu sulf (circa 1%) și încălzirea la 130—145°C. În aceste condiții sulful reacționează cu macromoleculele de cauciuc, unindu-le din loc în loc, prin atomi de sulf legați covalent. Prin aceasta, macromoleculele de cauciuc nu pierd proprietățile lor de a se încolăci respectiv îndrepta la întindere (ceea ce determină elasticitatea), dar nu se pot deplasa unele în raport cu celelalte.

În afară de sulf, se incorporează în cauciuc, înainte de vulcanizare, și alte substanțe, ca acceleratori de vulcanizare și o serie de materiale inerte. Acestea variază după utilizările cărora le este destinat cauciucul. Cel mai important adaos, în cauciuc, este negrul de fum, utilizat mai ales pentru fabricarea anvelopelor și camerelor de automobil și avion (circa 90% din cauciucul prelucrat industrial servește la fabricarea de anvelope și camere). Obiectele de cauciuc de culoare deschisă conțin, în loc de negru de fum, oxid de zinc sau de magneziu, coloranți și alte materiale. Încorporarea materialelor străine în cauciuc se face pe așa-numitele *valțuri*. Aceste mașini sînt compuse din doi cilindri orizontali de oțel masiv, ce se rotesc în sens opus, malaxînd masa de cauciuc așezată între ei (fig. 9).

Amestecul omogen de cauciuc cu adaosurile menționate este comprimat în forme și încălzit apoi la temperatura de vulcanizare. Obiectele de cauciuc vulcanizat pot suferi, fără a se deforma, alungiri pînă la 700% și prezintă rezistență la rupere ajungînd pînă la 300 kg/cm².

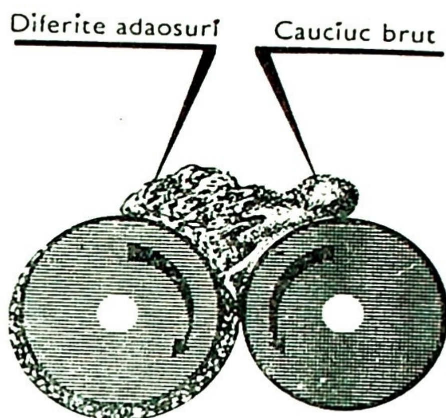
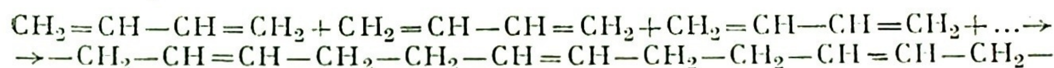


Fig. 9. Valț pentru prelucrarea cauciucului.

Cauciucuri sintetice. Avînd în vedere creșterea continuă, în ultimii 70 de ani, a nevoilor de cauciuc pentru industria automobilelor și multe alte industrii, au fost întreprinse încă de mult cercetări pentru obținerea pe cale sintetică a cauciucului natural sau a unui material cît mai asemănător cu acesta.

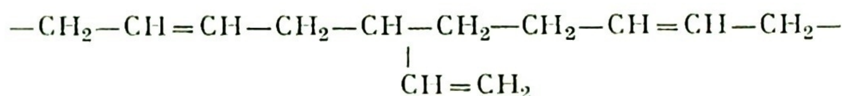
Problema aceasta are două aspecte principale: 1. obținerea unui monomer adecvat, în cantități industriale și la un preț putînd concura cu al cauciucului natural; 2. obținerea din acest monomer a unui polimer putînd înlocui cauciucul natural. Amebele probleme au prezentat dificultăți considerabile și de fapt nu au fost rezolvate complet decît foarte recent.

Izoprenul fiind mai greu de obținut și deci mai scump decît butadiena, prima industrie mare de cauciuc sintetic a pornit de la butadienă (vezi pag. 36). Prin polimerizarea butadienei în pozițiile 1.4 s-a reușit să se obțină polibutadienă:



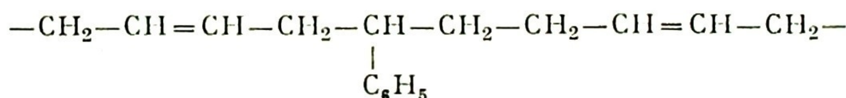
$$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow -CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-$$

În realitate procesul nu poate fi condus în întregime în acest sens, ci o parte din moleculele de butadienă reacționează în pozițiile 1.2 așa că rezultă macromolecule cu catene laterale nesaturate:



$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-$$

Aceste catene laterale pot fi punctul de plecare a unei noi polimerizări cu molecule de butadienă. Polimerul obținut are deci catena ramificată. Acest inconvenient a putut fi în mare măsură corectat prin copolimerizarea butadienei cu circa 20% stiren. Copolimerul butadienă-stiren are deci catene de forma:



$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2-$$

Pe calea aceasta au fost fabricate, după anul 1936, cantități imense de cauciuc sintetic, cunoscut sub numele de Buna S, cauciuc S-K (sovietkauciuc), GRS (fabricat în S.U.A.) etc. În prezent producția mondială de

cauciuc butadienă-stiren este de circa 2 milioane tone/an. La noi în țară se fabrică un material de acest fel la combinatul de cauciuc sintetic din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Cauciucul butadienă-stiren are însă un alt dezavantaj mare. Catena macromoleculară are structură *trans*, în timp ce cauciucul natural are, după cum s-a arătat mai sus, structură *cis*. De aceea cauciucul butadienă-stiren se vulcanizează mai greu și nu aderă așa de bine la firele de bumbac din anvelope cum aderă cauciucul natural. El nu poate fi utilizat decît amestecat cu un procent considerabil de cauciuc natural.

În anii din urmă s-a reușit să se polimerizeze butadiena astfel incît să rezulte un polimer cu structură *cis*. S-a ajuns la acest rezultat prin folosirea de catalizatori organo-metalici și tipul celor menționați mai sus la polietenă. De asemenea s-au descoperit sinteze aplicabile industrial pentru obținerea izoprenului. Poliizoprenul obținut prin polimerizare cu catalizatori organo-metalici are structură *cis* și este un material în toate privințele identic cauciucului natural. Este probabil că viitoarea dezvoltare a industriei cauciucului sintetic va tinde către fabricarea acestui produs.

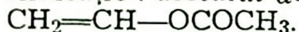
EXERCIȚII

1. *Cît stiren (masa moleculară = 104) este necesar pentru a obține 1 kg polistiren cu masa moleculară (medie) 10 000 ?*
2. *Scrieți structura polimerului rezultat prin polimerizarea următorului monomer :*



3. *Analiza unui copolimer clorură de vinil-acetat de vinil indică un conținut de 23,92% clor în greutate. Ce proporție din cei doi monomeri conține polimerul ? Exprimați rezultatul în % masă și în moli.*

   Indicație : *acetatul de vinil are structura*



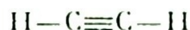
CAPITOLUL V

ALCHINE (ACETILENE)

Tripla legătură. Hidrocarburile din această clasă se caracterizează prin prezența unei legături triple între doi atomi de carbon, realizată prin șase electroni :



Atomi de carbon uniți prin legătură triplă

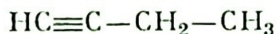


Acetilena

Cel mai simplu și totodată cel mai important reprezentat al clasei, *etina* numită curent *acetilenă,* are formula moleculară C_2H_2 și formula de structură indicată mai sus. Diferite măsurători fizice au arătat că molecula acetilenei are o formă liniară (cei patru atomi care compun molecula se află pe o dreaptă).

Nomenclatură. Omologii superiori ai acetilenei se numesc *propină* ($CH_3C{\equiv}CH$), *butine, pentine* etc. Numele alchinelor se formează înlocuind în numele alcanilor sufixul *an* prin *ină.* Hidrocarbura cu formula $C_6H_5—C{\equiv}CH$ se numește *fenilacetilenă.*

Există două butine izomere :



1-Butină (Etilacetilenă)



2-Butină (Dimetilacetilenă)

Metode pentru prepararea acetilenei. 1. *Acetilenă din metan.* Acetilena se poate obține din metan, prin încălzirea acestuia la temperatură ridicată :



$$2\ CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\ H_2$$

În practica industrială se aplică două procedee, procedeul cu arc electric și procedeul prin ardere incompletă.

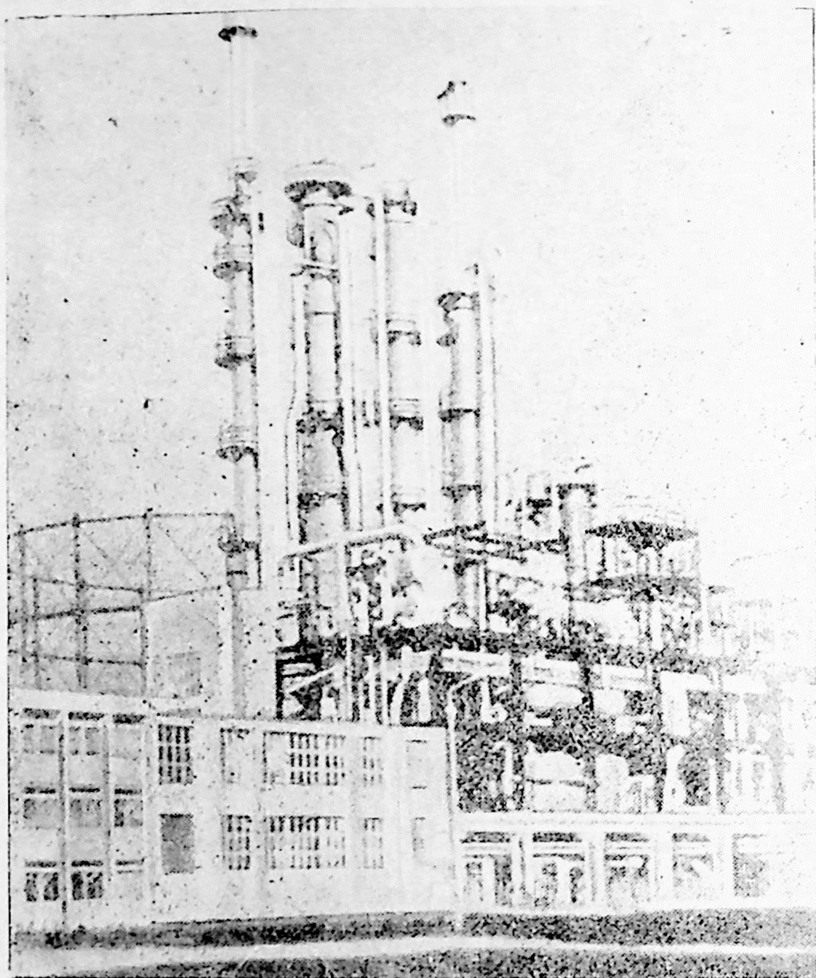


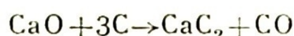
Fig. 10. Instalaţia de purificare a acetilenei de la Combinatul chimic Borzeşti.

În procedeul cu arc se trece metanul între electrozi metalici alimentaţi cu curent continuu. Deoarece la temperatură înaltă acetilena se descompune repede în elemente, gazul trebuie răcit cît mai repede după trecere prin arcul electric. Răcirea se realizează cu o ploaie de apă.

La noi în ţară se fabrică acetilenă prin procedeul cu arc la Combinatul chimic de la Borzeşti.

În procedeul arderii incomplete, temperatura înaltă necesară reacţiei se realizează prin arderea unei părţi din metan în arzătoare de un tip special. Metanul rămas neoxidat se transformă în acetilenă conform aceleiaşi ecuaţii chimice ca mai sus. Procedeul arderii incomplete este aplicat la Combinatul chimic de la Işalniţa, lîngă Craiova.

2. *Acetilenă din carbură de calciu.* Carbura de calciu, numită curent *carbid*, se obține industrial pe scară mare, din var nestins și cărbune de lemn sau cocs, la 2 500°, în cuptoare electrice :



$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Cuptorul se alimentează continuu, prin partea superioară, cu var și cărbune. Se utilizează fie electrozi masivi de cărbune, care se coboară în cuptor pe măsură ce se consumă, fie electrozi ce se formează pe loc în cuptor. Aceștia constau din tuburi de tablă subțire umplute cu pastă de cocs și bitum. Tuburile se coboară progresiv în cuptor și pe măsură ce se încălzesc la temperatura ridicată a acestuia, pasta se transformă în electrodul de cărbune (electrozi Söderberg). Schema unui asemenea cuptor este redată în figura 11. Carbura de calciu topită (p.t. circa 2 300°) se acumulează la partea inferioară a cuptorului, de unde se scurge din timp în timp.

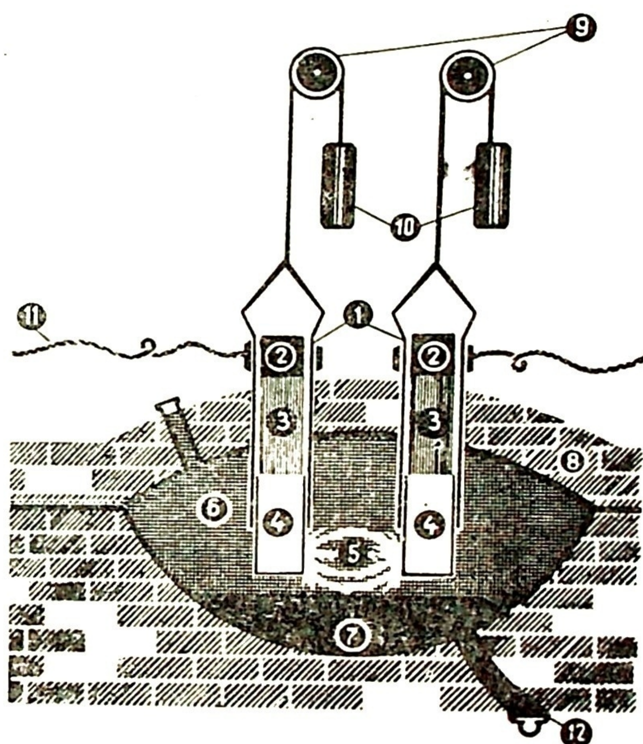


Fig. 11. Schema unui cuptor de carbură de calciu cu electrozi Söderberg :

1. înveliș de tablă subțire ; *2.* pastă de electrozi ; *3.* zonă de coacere a electrodului ; *4.* electrod format ; *5.* arc electric ; *6.* amestec de cărbune și piatră de var ; *7.* carbură de calciu topită ; *8.* pereții cuptorului (cărămidă refractară) ; *9.* scripeți ; *10* contragreutăți ; *11.* conductori electrici ; *12.* gură pentru evacuarea carburii de calciu topite.

Carbura de calciu tehnică este o masă cristalină, dură, cenușie. În contact cu apa carbura de calciu reacționează puternic dînd acetilenă și hidroxid de calciu :



$$C_2Ca + 2\,H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

Carbura de calciu este de fapt acetilură de calciu. Ea este compusă din dianionul $^{-}{:}C{\equiv}C{:}^{-}$ și cationi Ca^{2+}. Anionul de carbură nu poate exista în prezența apei cu care reacționează energic. O formulare mai explicită a reacției de mai sus este deci :



$$^{-}{:}C{\equiv}C{:}^{-} + 2\,HOH \rightarrow HC{\equiv}CH + 2\,HO^{-}$$

EXPERIENȚĂ. *Acetilenă din carbură de calciu.* Într-un balonaș de 50 ml cu gît lung de 20 cm se introduc 20 ml apă și se adaugă cîteva bucățele de carbură de calciu. Se închide repede balonașul cu un dop prevăzut cu o țeavă pentru ieșirea gazului (fig. 12). Acetilena degajată se captează într-o eprubetă umplută cu apă, cufundată într-un cristalizor cu apă (*Atenție!* Se va avea grijă să se evacueze aerul din sistem cu acetilenă, astfel ca în eprubetă să se colecteze numai hidrocarbură). Se ridică eprubeta din apă, se aprinde gazul și apoi se întoarce eprubeta cu gura în sus. Acetilena arde cu flacără luminoasă cu fum.

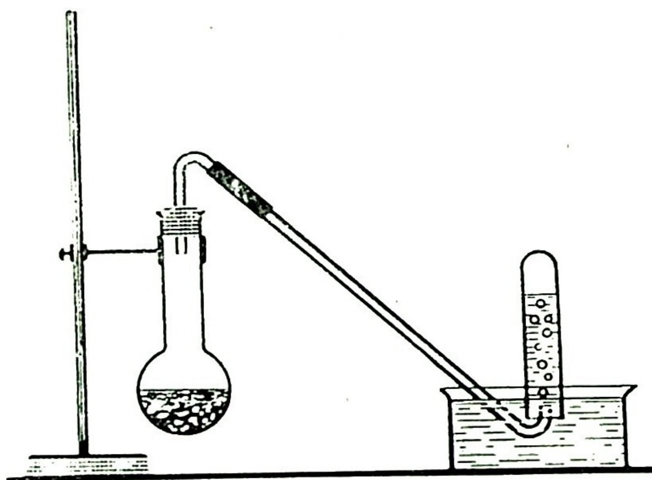


Fig. 12. Instalație de laborator pentru prepararea acetilenei din carbură de calciu.

Proprietățile acetilenei. *Acetilena* este un gaz cu p.f.—84° la presiune normală. Acetilena este mai ușor solubilă în apă decît metanul și etena. În unii dizolvanți organici cum este acetona, acetilena se dizolvă relativ ușor. Ca și în cazul altor gaze, solubilitatea acetilenei crește cu presiunea.

Din cauza pericolului de descompunere explozivă a acetilenei sub presiune, acetilena nu poate fi comprimată în cilindri de oțel, rezistenți la presiune, ca alte gaze. Din această cauză cilindrii de oțel în care se

încarcă acetilenă sînt umpluţi cu o masă minerală poroasă, care împiedică propagarea exploziei ; la rîndul ei această masă este impregnată cu acetonă în care acetilena se dizolvă sub presiune. Asemenea tuburi pot fi manipulate fără pericol.

1. *Reacţia de ardere.* Flacăra acetilenei cu oxigen este foarte caldă (peste 3 000°), de aceea este mult utilizată în suflătorul oxi-acetilenic. Suflătorul oxi-acetilenic (fig. 13) constă din două tuburi concentrice prin care se trimite oxigen şi acetilenă. Amestecul de gaze este aprins la capătul tubului.

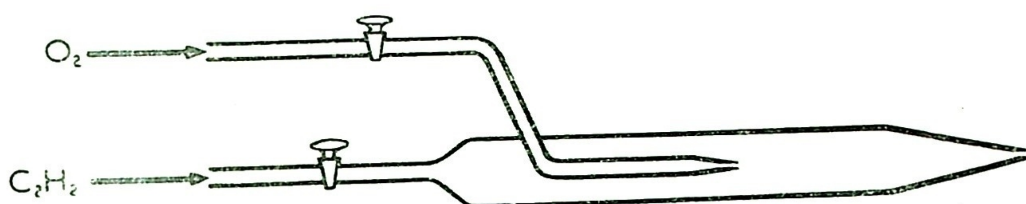
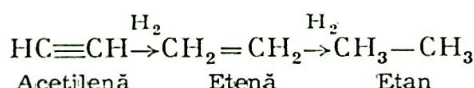


Fig. 13. Schema suflătorului oxi-acetilenic.

Suflătorul oxi-acetilenic serveşte la sudura metalelor (de ex. a oţelului) şi la tăierea lor.

Acetilena formează cu aerul amestecuri foarte explozive. Limitele concentraţiei acetilenei în aer uscat pentru a se produce explozia sînt foarte largi, între 2,6% şi 77% acetilenă, ceea ce măreşte foarte mult pericolul exploziilor.

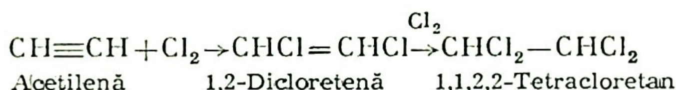
2. *Reacţii de adiţie.* a. Hidrogenarea catalitică duce la etan. Cu catalizatori speciali adiţia hidrogenului poate fi oprită la etenă :



$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3{-}CH_3$$

Acetilenă — Etenă — Etan

b. Adiţia halogenilor. Adiţia halogenilor decurge de asemenea în trepte :

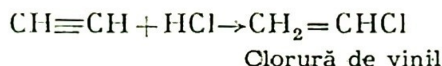


$$CH{\equiv}CH + Cl_2 \rightarrow CHCl{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2{-}CHCl_2$$

Acetilenă — 1,2-Dicloretenă — 1,1,2,2-Tetracloretan

Clorul şi acetilena amestecate în stare gazoasă explodează dînd carbon şi acid clorhidric. De aceea cele două gaze se introduc într-un vas plin cu tetracloretan în care se dizolvă şi apoi reacţionează.

c. Adiţia acizilor. Prin adiţia acidului clorhidric se obţine *clorură de vinil,* o substanţă gazoasă, care se lichefiază la —14°C. Drept catalizator se foloseşte clorură mercurică, $HgCl_2$, depusă pe cărbune poros :



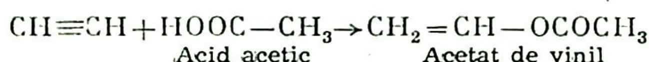
$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl$$

Clorură de vinil

Clorura de vinil este un monomer important folosit industrial, pe scară mare, la fabricarea *policlorurii de vinil*. La noi în ţară procedeul se aplică la combinatul chimic de la Borzeşti şi în alte fabrici.

În figura 14 este redată schema instalaţiei industriale pentru producerea clorurii de vinil. Acetilena este trecută întîi prin nişte turnuri de uscare cu hidroxid de potasiu solid, după care este amestecată cu acidul clorhidric uscat. Amestecul de gaze este condus în vasul de reacţie (reactor) compus din mai multe tuburi paralele umplute cu catalizator. În partea exterioară a tuburilor circulă ulei, care serveşte la început pentru a încălzi catalizatorul (reacţia are loc la 160°), iar după ce reacţia este pornită, pentru a prelua căldura de reacţie, reacţia fiind exotermă. Gazul care părăseşte reactorul este spălat, întîi cu apă apoi cu o soluţie de hidroxid de sodiu pentru a îndepărta acidul clorhidric neintrat în reacţie. În sfîrşit gazul este răcit, cu o soluţie salină („solă") de la o maşină frigorifică, ceea ce duce la lichefierea clorurii de vinil. Purificarea finală se face prin distilare continuă într-o coloană.

La fel ca acidul clorhidric se adiţionează la acetilenă acidul acetic. Drept catalizator serveşte acetatul de zinc :



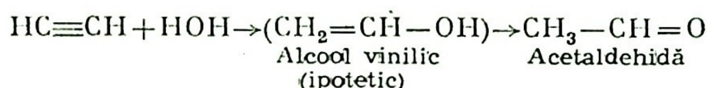
$$CH{\equiv}CH + HOOC-CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH-OCOCH_3$$

Acid acetic — Acetat de vinil

Acetatul de vinil astfel obţinut este de asemenea utilizat pentru fabricarea de polimeri.

d. A d i ţ i a a p e i l a a c e t i l e n ă. Acetilena adiţionează o moleculă de apă cînd este trecută printr-o soluţie diluată de acid sulfuric conţinînd sulfat de mercur.

Produsul primar al adiţiei este alcoolul vinilic, care nu este stabil (nu se poate izola) căci se izomerizează în *acetaldehidă :*

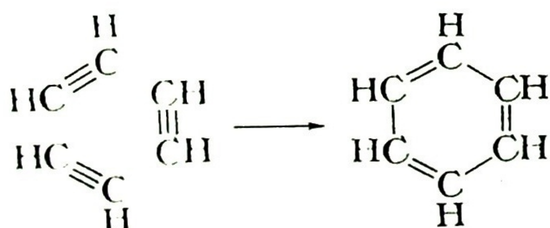


$$HC{\equiv}CH + HOH \rightarrow (CH_2{=}CH-OH) \rightarrow CH_3-CH{=}O$$

Alcool vinilic (ipotetic) — Acetaldehidă

Reacţia aceasta, descoperită de Kucerov, serveşte industrial pentru fabricarea acetaldehidei (de ex. în uzina de la Rîşnov, judeţul Braşov).

3. *Polimerizarea acetilenei.* Condusă prin tuburi încălzite la 600—800° acetilena dă un amestec complicat de hidrocarburi (gudron), în care produsul principal este *benzenul* :



În funcţie de condiţiile de reacţie alese, polimerizarea acetilenei poate conduce şi la alţi produşi.

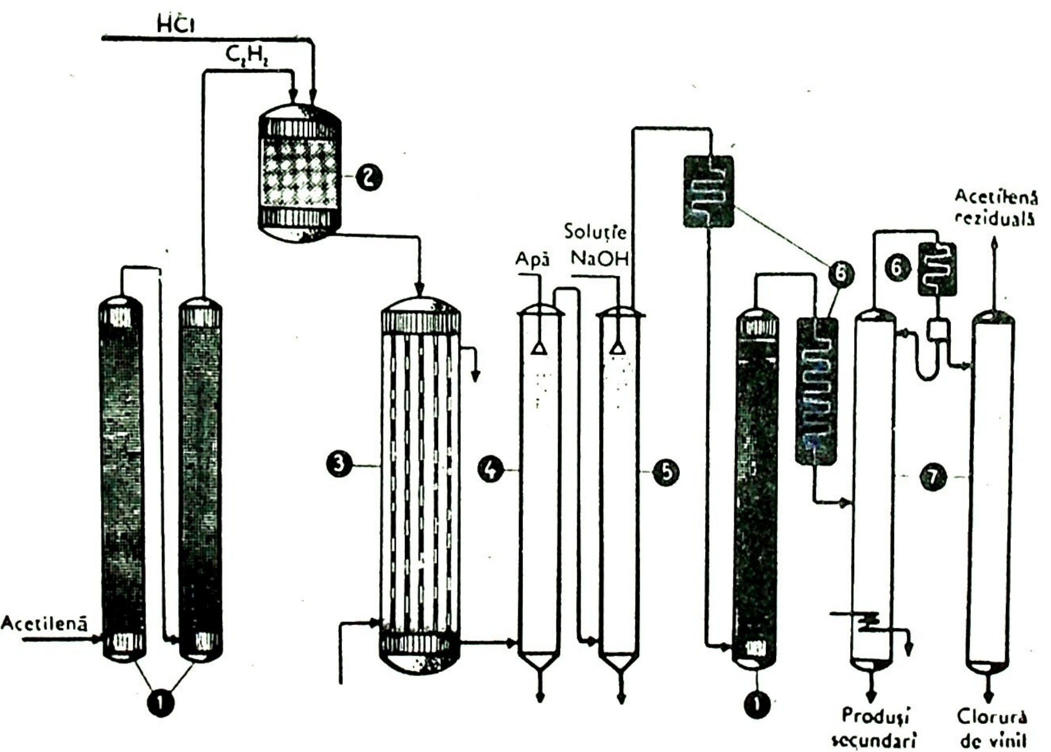
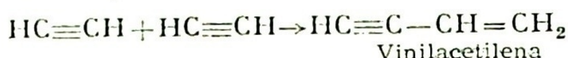


Fig. 14. Schema fabricării clorurii de vinil :

1. turnuri cu hidroxid de potasiu ; *2.* amestecător de acetilenă și acid clorhidric gazos ; *3.* reactor ; *4.* spălător cu apă ; *5.* spălător cu soluție de hidroxid de sodiu ; *6.* răcitoare ; *7.* coloane de distilare.

În prezența unui catalizator constînd dintr-o soluție apoasă de clorură cuproasă și clorură de amoniu, acetilena dă un dimer, *vinilacetilena :*



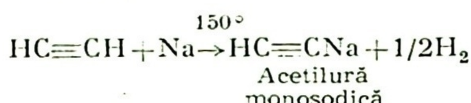
$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \rightarrow HC{\equiv}C-CH=CH_2$$

Vinilacetilena

Vinilacetilena conține în moleculă o dublă legătură și o triplă legătură.



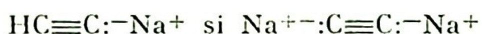
Compuși metalici ai acetilenei. Acetilena formează cu metalele alcaline, în absența apei, *acetiluri metalice.* Trecînd acetilenă peste sodiu metalic încălzit la 150° se obține *acetilură de sodiu :*



$$HC{\equiv}CH + Na \xrightarrow{150^\circ} HC{\equiv}CNa + 1/2H_2$$

Acetilură monosodică

Lucrînd în condiții puțin diferite se poate obține o acetilură disodică, $NaC{\equiv}CNa$. Metalul din acetiluri este într-o mare măsură ionizat, așa că putem formula acetilurile de sodiu și sub formă de compuși ionici :

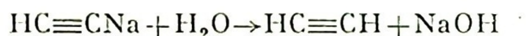


$$HC{\equiv}C:^-Na^+ \text{ și } Na^{+-}:C{\equiv}C:^-Na^+$$

Carbura de calciu, despre care s-a vorbit mai sus, este o diacetilură de calciu.

După cum se vede, în acești compuși un atom de sodiu înlocuiește un atom de hidrogen, de la carbonul triplu legat. Acest atom de hidrogen este deci mai acid decît hidrogenul din alcani, cicloalcani și alchene. Pentru a forma combinații cu metalele alcaline, omologii superiori ai acetilenei trebuie să posede cel puțin un atom de hidrogen la un carbon triplu legat. Din cele două butine formulate mai sus (pag. 47), numai 1-butina poate forma o acetilură de sodiu.

Ca și carbura de calciu, acetilurile metalelor alcaline sînt stabilite la temperatură ridicată dar reacționează cu apa dînd acetilenă și hidroxid alcalin :



$$HC{\equiv}CNa + H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + NaOH$$

Acetilurile metalelor tranziționale se formează în mediu apos și sînt deci stabile față de apă. Astfel *acetilura de cupru,* Cu_2C_2, roșie sau *acetilura de argint,* Ag_2C_2, galbenă, se precipită din soluții apoase amoniacale de săruri cuproase sau de săruri de argint. Spre deosebire de acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, acetilurile de cupru sau argint nu sînt stabile la temperaturi ridicate ci se descompun la încălzire explodînd puternic. Acetilura de cupru servește pentru recunoașterea acetilenei în gaze, căci, chiar cu urme de acetilenă, se formează un precipitat intens colorat roșu-violet.

EXPERIENȚĂ. *Acetilura de argint.* Într-o soluție apoasă de azotat de argint se adaugă amoniac pînă la redizolvarea precipitatului format inițial. Prin această soluție se barbotează acetilenă, preparată din carbură de calciu (vezi experiența

în pag. 50). Se precipită *acetilura de argint* inițial galbenă (cu timpul devine cenușie). Se filtrează precipitatul și se usucă pe o hîrtie de filtru. Această experiență trebuie efectuată cu cea mai mare prudență, căci acetilura de argint uscată este extrem de explozivă. Explozia se produce la încălzire (pe o tablă subțire, spatulă, lamă de briceag etc.). Acetilura de argint se va prepara deci numai în mici cantități (sub 0,5 g) și se vor folosi ochelari de protecție (ochelari de motociclist). Este recomandabil ca această experiență să se facă în dosul unui ecran de material plastic transparent (o placă de sticlă plexi de 1 cm grosime).

EXPERIENȚĂ. *Acetilura de cupru. Prepararea reactivului.* Într-un vas Erlenmeyer de 100 ml cu dop rodat se dizolvă la cald 1 g sulfat de cupru în minimum de apă. În soluția răcită se adaugă soluție de amoniac conc. pînă la dispariția precipitatului albastru. Se diluează cu apă la 50 ml și se adaugă 3 g clorhidrat de hidroxilamină. Se închide flaconul cu dopul și se agită energic, scoțînd din timp în timp dopul, pînă la decolorarea soluției. Se păstrează pe șpan de cupru.

Reacția cu acetilenă. Într-o eprubetă se introduc 5 ml soluție amoniacală cuproasă, preparată ca mai sus, și se barbotează acetilenă. Apare un precipitat roșu-violet de *acetilură de cupru.* (*Atenție* ! În stare uscată acetilura de cupru este explozivă.)

Utilizările acetilenei. Cantități mari de acetilenă servesc pentru sudura metalelor. Această acetilenă se distribuie în cilindri de oțel descriși mai sus, sau se produce la fața locului din carbură de calciu și apă, în generatoare de acetilenă.

Ca materie primă în industria chimică, acetilena servește la fabricarea clorurii de vinil, a acetatului de vinil, a acetaldehidei, a tetracloretanului (din care se obține tricloretilena prin eleminarea de acid clorhidric) etc.

EXERCIȚII

1. *Prin tratarea unui kg de carbură de calciu tehnică cu exces de apă, s-au obținut 240 l acetilenă (la 0°C și 1 atm). Ce puritate avea carbura de calciu? (Cîtă substanță cu formula* CaC_2 *conținea carbura de calciu tehnică?)*
2. *Dintr-o carbură de calciu de 80%* *puritate se prepară acetilenă și, din ea, 1 kg acetaldehidă.*
   a. Care este cantitatea de carbură de calciu folosită?
   b. Ce volum de acetilenă (la 0°C și 1 atm) s-a format?
3. *Scrieți reacția de adiție a apei la propină.*
4. *a. Comparînd alchenele și alchinele cu același număr de atomi de carbon în molecule, în care caz sînt posibili mai mulți izomeri?*
   b. Scrieți formulele alchinelor cu 5 atomi de carbon în moleculă.
   c. Idem a celor cu 6 atomi de carbon.

5. *Din 1 000 litri de metan pur (măsurat la 0°C și 1 atm) se obține, în cuptorul cu arc electric, un gaz ce conține (în volume) 15 acetilenă, 10 metan, restul hidrogen.*
a. Care este volumul de gaze (la 0°C și 1 atm) care părăsesc cuptorul ?
b. Din metanul inițial, cît s-a transformat în acetilenă, cît s-a descompus în elemente și cît a rămas netransformat ? (Exprimați rezultatul în procente.)
c. Care este cantitatea de funingine depusă la ieșirea din cuptor ?
(Indicație : *se va ține seama de variația de crom în fiecare din reacții.)*

6. *Se obține acetilenă prin descompunerea termică a următoarelor hidrocarburi :*

a. CH_4 ; b. $CH_3—CH_3$; $CH_2═CH_2$; d. $CH_2═CH—CH═CH_2$

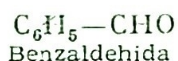
Admițînd că reacția este cantitativă, cîtă acetilenă în % volume va fi conținută în gazele rezultate în fiecare caz ?

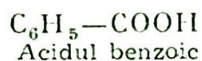
CAPITOLUL VI

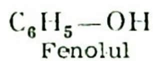
HIDROCARBURI AROMATICE

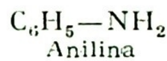
Combinații alifatice și combinații aromatice. Pe la mijlocul secolului trecut se obișnuia să se împartă puținele combinații organice cunoscute la acea epocă în două clase: *combinații alifatice* (sau grase) și *combinații aromatice*. Prima clasă cuprindea, în afară de alcani, alchenele, alcoolii, aldehidele și acizii, printre care și acizii cu molecule mai mari obținuți din grăsimile naturale.

Sub numele de combinații aromatice se cuprindeau o serie de combinații izolate din produși naturali sau obținute sintetic, ale căror molecule în mod evident nu conțineau catene de carbon obișnuite (fiind mult mai sărace în hidrogen decît combinațiile alifatice). Cîteva dintre combinațiile așa-numite aromatice, cunoscute la acea vreme, sînt:


C_6H_5-CHO
Benzaldehida


C_6H_5-COOH
Acidul benzoic


C_6H_5-OH
Fenolul


$C_6H_5-NH_2$
Anilina

Analiza chimică elementară a arătat că toate aceste combinații și multe altele conțin o grupă de atomi sau un radical cu formula C_6H_5, numit *fenil*.

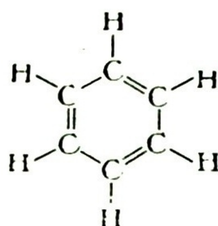
Toți acești compuși pot fi considerați ca derivați ai unei hidrocarburi de bază, cu formula moleculară C_6H_6, în care un atom de hidrogen este înlocuit cu o grupă de atomi.

Hidrocarbura C_6H_6, numită *benzen*, a fost descoperită de Faraday, în 1825, într-un lichid ce se depunea la comprimarea gazului de iluminat (obținut din cărbuni, prin distilare uscată). Un alt produs, numit *toluen*, fusese izolat la aceeași epocă dintr-o rășină vegetală. Toluenul are formula $C_6H_5-CH_3$ și este deci un metibenzen. Compușii formulați mai sus pot fi transformați în benzen, sau invers, benzenul poate fi transformat în asemenea compuși, prin diferite reacții chimice.

Deși s-a recunoscut de mult că toți compușii aromatici sînt derivați ai benzenului, denumirile de compuși alifatici și aromatici s-au păstrat pînă în zilele noastre. Cuvîntul „aromatic" nu are nici o legătură cu parfumul unora din substanțele ce fac parte din această clasă; el este utilizat pentru a desemna caracterul chimic al acestor compuși, foarte deosebit de al compușilor alifatici. Un alt termen vechi, dar care s-a păstrat în

nomenclatura modernă, este acela de *nucleu* (sîmbure) *aromatic*. Prin acest cuvînt se desemnează acea parte din molecula compușilor aromatici provenind din, sau putînd fi transformată în benzen.

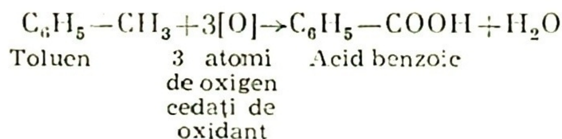
Formula Kekulé a benzenului. Aplicînd regulile cunoscute pentru formularea compușilor organici, adică ținînd seama de tetravalența carbonului și monovalența hidrogenului, este imposibil să se scrie o catenă deschisă pentru formula moleculară C_6H_6. Pentru acest compus s-a propus o structură ciclică de către August Kekulé, în 1865. Aceasta a fost prima formulă ciclică din chimie (cicloalcanii au fost descoperiți mai tîrziu) :



Structura benzenului după Kekulé

Formula aceasta reprezintă corect, după cum vom vedea mai departe, aranjarea atomilor în moleculă. Ea nu redă însă corect proprietățile chimice ale benzenului. Avînd trei legături duble, o moleculă cu această structură ar trebui să fie nesaturată. Nesaturarea se constată prin reacții de adiție caracteristice. După cum s-a arătat înainte (pag. 34), substanțele nesaturate tipice, cum sînt alchenele, adiționează halogenii (decolorează de ex. apa de brom) și sînt oxidate la dubla legătură de soluția bazică de permanganat de potasiu (pe care o decolorează precipitînd bioxid de mangan, brun, insolubil). Benzenul nu reacționează cu acești reactivi specifici ai dublelor legături.

Proprietățile benzenului (caracterul aromatic). În timp ce benzenul este stabil față de agenții oxidanți, omologul său superior toluenul (și alte hidrocarburi derivînd de la benzen) reacționează ușor cu oxidanții. Aceștia, în loc de a ataca legăturile duble ale nucleului benzenic, oxidează catena laterală, saturată. Din toluen se formează, prin oxidare cu permanganat de potasiu, acid benzoic :

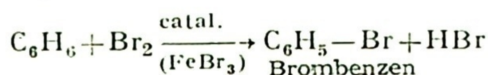


$$C_6H_5-CH_3+3[O]\rightarrow C_6H_5-COOH+H_2O$$

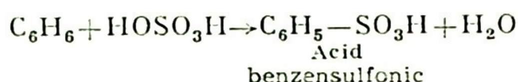
Toluen — 3 atomi de oxigen cedați de oxidant — Acid benzoic

O proprietate caracteristică a benzenului este că dă *reacții de substituție*. Se știe că reacțiile de substituție sînt reacții caracteristice ale compușilor saturați (pag. 27). Benzenul și celelalte hidrocarburi aromatice

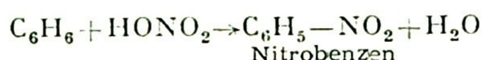
dau reacții de substituție chiar mai ușor decît alcanii și cicloalcanii. Vom menționa cîteva exemple:



$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow[(FeBr_3)]{catal.} C_6H_5-Br + HBr$$
Brombenzen



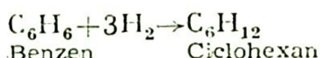
$$C_6H_6 + HOSO_3H \rightarrow C_6H_5-SO_3H + H_2O$$
Acid benzensulfonic



$$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow C_6H_5-NO_2 + H_2O$$
Nitrobenzen

Reacțiile de substituție de acest fel sînt cunoscute în număr mare și au loc cu randamente bune. Multe din ele sînt utilizate în industrie.

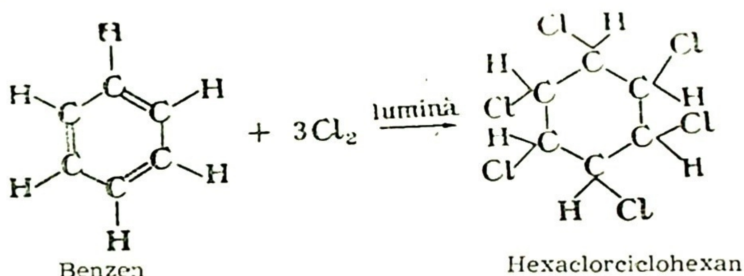
Reacții de adiție ale benzenului. Benzenul dă și reacții de adiție, dar acestea sînt puține la număr și au loc numai în condiții speciale. Reacția de hidrogenare catalitică a benzenului duce la ciclohexan:



$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$
Benzen Ciclohexan

Catalizatorii utilizați (Si sau Pt) sînt aceiași ca cei utilizați la hidrogenarea dublei legături din alchene (pag. 34), dar condițiile de reacție sînt mai energice.

Halogenii, cum sînt clorul și bromul, se adiționează la benzen, dar numai în prezența luminii și în absența catalizatorilor, care produc substituție (de ex. catalizatorul $FeCl_3$ la clorurare și $FeBr_3$ la bromurare). Din benzen și clor, la lumină, se obține hexaclorciclohexanul:

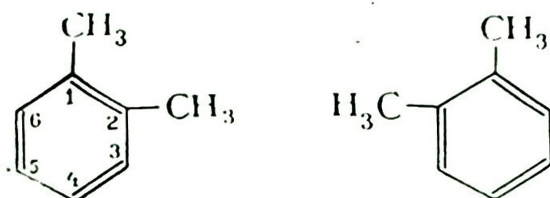


Benzen Hexaclorciclohexan

În rezumat în cele cîteva reacții de adiție pe care le dă benzenul se comportă conform formulei Kekulé, ca o trienă cu ciclu de șase atomi. În aceste reacții, legăturile duble din benzen adiționează reactanții în același mod ca dublele legături din alchene. Hidrogenul în prezență de catalizatori și clorul în prezența luminii (care rupe molecula Cl_2 în atomi liberi $Cl\cdot$) sînt însă reactanți excepțional de energici. Cu reactanții obișnuiți, de ex. cu acizii sulfuric și azotic și cu alți reactanți ce vor fi descriși mai departe, se produc reacții de substituție, contrar prevederilor bazate pe formula Kekulé.

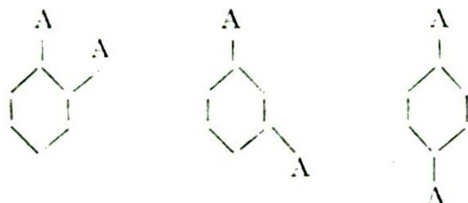
Izomeria derivaților disubstituiți ai benzenului. Formula Kekulé prezintă și un alt defect. Dacă benzenul ar fi într-adevăr o hidrocarbură

ciclică cu trei duble legături localizate în poziții fixe (o ciclohexatrienă), ar trebui să existe doi dimetilbenzeni, de tipul formulat mai jos, diferiți (izomeri). (Ne servim în cele ce urmează de formule simplificate ale benzenului, în care sînt redate numai legăturile simple și duble dintre atomii de carbon ai inelului, fără a mai scrie simbolurile atomilor.)



Dacă formula Kekulé ar fi corectă, 1,2-dimetilbenzenul ar trebui să fie diferit de 1,6-dimetilbenzen. În realitate se cunoaște un singur dimetilbenzen, un singur diclorbenzen, sau un singur metil-clorbenzen, cu substituenții alăturați etc. Altfel spus, pozițiile 1,2 și 1,6 din benzen sînt echivalente și nu diferite cum cere formula Kekulé. S-a dovedit în mod similar că pozițiile 1,3 și 1,5 ale inelului benzenic, sînt echivalente.

Prin examinarea unui mare număr de derivați ai benzenului cu doi substituenți, identici sau diferiți, legați de inel, s-a ajuns la concluzia că există numai cîte trei izomeri ai fiecăruia din acești derivați. Acești trei izomeri se numesc izomeri *orto, meta* și *para* :



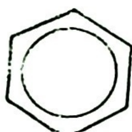
Izomer *orto* Izomer *meta* Izomer *para*

Concluzia generală este : cele șase legături dintre atomii de carbon din inelul benzenului sînt identice între ele.

Structura moleculei de benzen. Prin metoda difracției razelor X în cristalele compușilor chimici se pot măsura exact distanțele dintre atomi și unghiurile de valență dintre legăturile din molecule. S-a găsit astfel că legătura simplă C—C, dintr-un mare număr de compuși organici, are o lungime de 1,54 Å, iar legătura dublă C=C o lungime de 1,34 Å. Aplicată la benzen, metoda difracției razelor X a arătat că molecula acestei substanțe are forma unui hexagon regulat și plan. Cele șase distanțe dintre atomii de carbon sînt egale, de 1,39 Å fiecare, iar unghiurile hexagonului sînt de 120°. Dacă inelul benzenic ar conține trei legături simple și trei legături duble, trei legături ar trebui să fie mai lungi și trei mai scurte.

Concluzia măsurătorilor fizice este deci aceeași ca a cercetării chimice și anume că *cele șase legături dintre atomii de carbon ai inelului benzenic sînt echivalente.*

Teoria mecanicii cuantice explică structura benzenului astfel : șase electroni mai mobili[1], care conform formulei Kekulé sînt presupuși a forma trei duble legături, nu sînt localizați în poziții fixe, între anumiți atomi de carbon, ca în alchenele obișnuite. Acești șase electroni sînt repartizați uniform între cei șase atomi de carbon ai nucleului benzenic formînd un nor de electroni comun, așa-numitul *sextet aromatic.* (Afară de aceasta atomii de carbon sînt uniți și prin șase legături simple C—C.) Legătura dintre atomii de carbon din nucleul benzenului poate fi considerată ca jumătate simplă, jumătate dublă. Repartiția aceasta specială a electronilor în nucleul benzenic se reprezintă prin formule ca cea următoare :



Formulă a benzenului reprezentînd șase electroni uniform repartizați între atomii benzenului.

Deși vechea formulă Kekulé este încă utilizată, se subînțelege întotdeauna că electronii sînt uniform repartizați în nucleu.

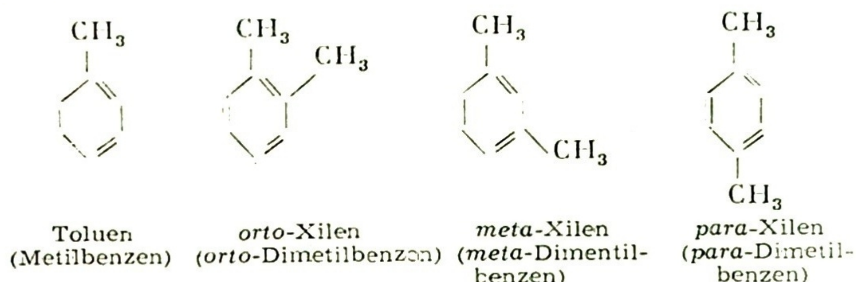
Repartiția aceasta uniformă a electronilor mobili în nucleul benzenic nu influențează numai geometria ci și energia moleculei. Datorită acestei repartiții uniforme, molecula devine mai stabilă. Prin diferite metode s-a stabilit că molecula reală a benzenului, cu sextetul de electroni uniform distribuit între atomii de carbon, este mult mai săracă în energie, deci mult mai stabilă decît o moleculă ipotetică cu electronii mobili localizați în duble legături, conform formulei Kekulé. Sextetul aromatic. din benzen (și din alte inele similare), reprezintă deci o așezare stabilă de electroni, comparabilă cu octetul bine cunoscut din atomi, ioni sau molecule. Inelul aromatic din benzen și din alte molecule ciclice aromatice reprezintă un tip de structură sau de legătură special, tot atît de important ca legătura simplă, dublă și triplă, din alcani, alchene și respectiv alchine.

Stabilitatea mai mare a moleculei de benzen se datorește unei atracții mai strînse a electronilor de către atomi. Aceasta explică reactivitatea mai mică benzenului comparativ cu a alchenelor (de ex. rezistența la oxidare cu permanganat de potasiu și față de apa de brom). Tendința de a se păstra starea aromatică explică de asemenea preferința pentru reacțiile de substituție în locul celor de adiție.

---

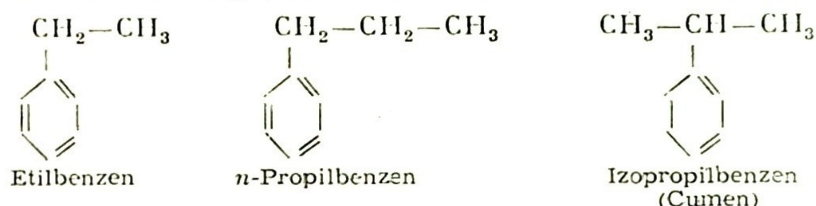
[1] Teoria mecanicii cuantice arată că cei patru electroni care formează o dublă legătură C=C nu sînt identici. Doi din ei sînt de aceeași natură ca aceia din legătura simplă C—C și se numesc electroni σ *(sigma)*; ceilalți doi, numiți electroni (pi), sînt mai mobili și altfel plasați între cei doi atomi de carbon.

Hidrocarburi din seria benzenului. Există un metilbenzen, numit *toluen* și trei dimetilbenzeni, numiți *xileni* :



Toluen (Metilbenzen) — *orto*-Xilen (*orto*-Dimetilbenzen) — *meta*-Xilen (*meta*-Dimentilbenzen) — *para*-Xilen (*para*-Dimetilbenzen)

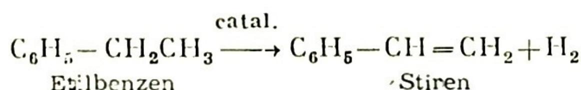
Se cunosc și derivați ai benzenului cu trei, patru, cinci și șase grupe metil legate de benzen. De asemenea există omologi ai benzenului cu *catene laterale* mai lungi, de ex. etilbenzenul și cei doi propilbenzeni :



Etilbenzen — *n*-Propilbenzen — Izopropilbenzen (Cumen)

Vom vedea mai departe că atît benzenul cît și omologii săi sînt utilizați în nenumărate sinteze, atît în laborator cît și în industria chimică organică. Ei servesc ca materii prime pentru fabricarea de coloranți, de medicamente și compuși macromoleculari.

Vom mai menționa aici o hidrocarbură care este totodată un derivat al benzenului și o alchenă, *stirenul* (sau vinilbenzenul). Stirenul se obține industrial din etilbenzen, prin dehidrogenare catalitică :



$$C_6H_5-CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{catal.}} C_6H_5-CH=CH_2+H_2$$

Etilbenzen — Stiren

La noi în țară se fabrică stiren la combinatul de cauciuc sintetic din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Despre utilizarea stirenului ca monomer, în reacții de polimerizare, s-a vorbit mai sus (pag 39 și 45).

Obținerea hidrocarburilor aromatice. 1. *Izolarea hidrocarburilor aromatice din suprodusele uzinelor cocso-chimice.* Cărbunii fosili, obținuți din minele de cărbuni, departe de a fi carbon curat, sînt niște materiale provenite prin descompunerea lentă, anaerobă, a unor plante din epocile geologice trecute. Ei conțin încă hidrogen, oxigen, azot și sulf. Prin încălzire la temperatură de 900—1 000°, în cuptoare etanșe speciale (cuptoare de cocs), cărbunii suferă o descompunere termică totală. În cuptoare rămîne *cocsul* (compus numai din carbon și cenușă), care se utilizează în metalurgie, în special în furnalele înalte, pentru fabricarea fontei. Din cuptoarele de cocs se degajă așa-numitele subproduse, care

sînt de trei feluri : un gaz, un lichid apos și un lichid uleios numit *gudron* de cocserie.

Gazul de cocserie este compus din hidrogen (circa 40%), metan (circa 40%), cantități mici de oxid și bioxid de carbon și hidrocarburi gazoase (de ex. etenă, 2%). Gazul mai conține și vapori de benzen și toluen. Aceștia sînt separați de gaz prin dizolvare într-o fracțiune de gudron.

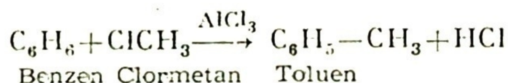
Lichidul apos obținut conține, printre altele, amoniac, care se izolează, după neutralizarea cu acid sulfuric, sub formă de sulfat de amoniu. Gudronul este un amestec complicat de foarte multe hidrocarburi aromatice, pe lîngă mici cantități de compuși aromatici conținînd oxigen (fenoli) și de compuși aromatici conținînd azot (anilină, piridină). Gudronul se prelucrează prin distilare. Din diferitele fracțiuni recoltate la distilare, se izolează prin distilări repetate și alte operații, o serie de hidrocarburi printre care cele mai importante sînt : benzenul, toluenul, cei trei xileni, omologi superiori ai benzenului, naftalina, antracenul, fenantrenul etc. Aceștia constituie o sursă prețioasă de materii prime pentru industria chimică. Din cauza dezvoltării mari a industriei chimice, cantitățile de benzen, toluen și xileni livrate de această industrie nu mai sînt suficiente ; de aceea a fost nevoie să se recurgă la obținerea acestor hidrocarburi din petrol. Nu trebuie să uităm că produsul principal al industriei cocso-chimice este cocsul metalurgic. Nevoile de cocs metalurgic condiționează deci producția acestor uzine).

În țara noastră există uzine cocso-chimice la Hunedoara și la Reșița.

2. *Obținerea din petrol a hidrocarburilor aromatice.* Diferitele varietăți de petrol conțin cantități mici, variabile, de hidrocarburi aromatice. Acestea se pot separa prin extragere cu un solvent în care sînt doar ele solubile, nu și hidrocarburile alifatice (un astfel de solvent este numit *solvent selectiv*).

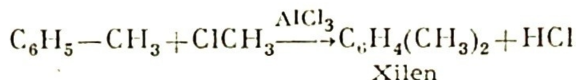
Mult mai avantajoasă este transformarea chimică a alcanilor și cicloalcanilor din petrol în hidrocarburi aromatice, în condiții speciale. Aceste procedee de obținere a hidrocarburilor aromatice, folosind ca materie primă petrolul, vor fi descrise în capitolul următor.

3. *Reacția Friedel-Crafts.* Dacă tratăm benzen cu un compus halogenat, de ex. cu clormetan (clorură de metil), în prezența unui catalizator special, clorura de aluminiu anhidră, obținem toulen. Totodată se degajă acid clorhidric :



$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + \underset{\text{Clormetan}}{ClCH_3} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Toluen}}{C_6H_5-CH_3} + HCl$$

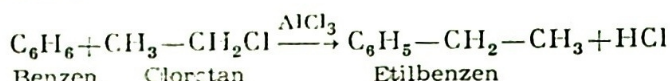
Se lucrează de obicei cu un exces de hidrocarbură aromatică, care servește deci ca dizolvant. Chiar astfel, o parte din toluenul format reacționează mai departe cu clormetanul dînd xileni :



$$C_6H_5-CH_3 + ClCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{Xilen}}{C_6H_4(CH_3)_2} + HCl$$

În modul acesta se pot introduce în benzen trei, patru, cinci pînă la șase grupe metil.

Lucrînd în mod similar cu benzen și cloretan (clorură de etil) obținem etilbenzenul :



$$C_6H_6+CH_3-CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-CH_3+HCl$$

Benzen Cloretan Etilbenzen

Etilbenzenul se fabrică în mari cantități căci din el se obține stirenul (pag. 62). În industrie nu se utilizează cloretanul ci etena, care reacționează direct cu benzenul dînd etilbenzen :



$$C_6H_6+CH_2=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-CH_3$$

În realitate reacția decurge astfel : clorura de aluminiu fiind ușor hidrolizabilă și urmele de apă greu de evitat, amestecul conține totdeauna mici cantități de achid clorhidric gazos. Acesta se adiționează la etenă dînd cloretan :



$$AlCl_3+3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3+3\,HCl$$



$$CH_2=CH_2+HCl \rightarrow CH_3-CH_2Cl$$

În reacția cloretanului cu benzenul, se degajă acid clorhidric, care se adiționează din nou la etenă. Reacțiile acestea se repetă de multe ori.

Cu ajutorul reacției Friedel-Crafts pot fi obținute numeroase hidrocarburi aromatice prin varierea compusului aromatic și a derivatului halogenat.

Proprietăți fizice ale derivaților benzenului. Benzenul este un lichid incolor, cu p. f. 80° și p. t. +6°.

Pe timp de iarnă, benzenul îngheață deci în rezervoare sau în vagoanele cisternă în care se transportă. Acestea trebuie să fie prevăzute cu serpentine de aburi pentru topirea cristalelor. Toluenul fierbe la 11°, dar îngheață numai la temperaturi foarte joase (p.t. —95°).

Densitatea benzenului este 0,88, mai mare decît a alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon în moleculă. În apă, benzenul și celelalte hidrocarburi aromatice sînt practic insolubile ; în dizolvanții organici ca alcoolii și eterii, sînt ușor solubile.

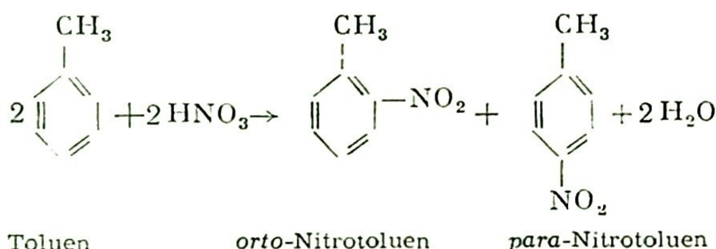
Proprietăți chimice ale hidrocarburilor aromatice. 1. *Reacții de substituție.* Am văzut mai sus că benzenul ia parte, deosebit de ușor, la multe reacții de substituție (pag. 59). La fel se comportă și omologii săi, toluenul, xilenii etc. Produșii de substituție astfel obținuți au numeroase utilizări și îi vom întîlni de mai multe ori, în cursul studiului chimiei organice.

S-a arătat mai sus că cele șase poziții CH ale benzenului sînt echivalente. Cînd se introduce un substituent în benzen, acesta intră la întîmplare în oricare din cele șase poziții : rezultă un singur produs de substituție. Se pune acum întrebarea : în ce poziție va intra un al doilea

substituent atunci cînd efectuăm o reacție de substituție cu un derivat monosubstituit al benzenului? Se știe că formal pot rezulta trei compuși izomeri : *orto, meta și para* (pag. 60).

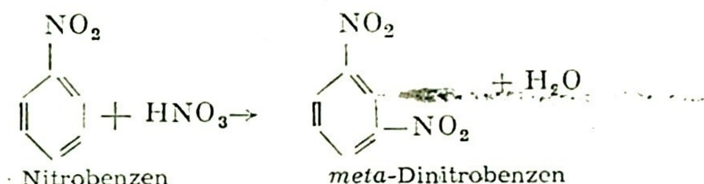
Numeroase încercări făcute au arătat că poziția noului substituent este determinată de natura primului substituent, preexistent în nucleul benzenic și că ea este prea puțin influențată de natura noului substituent care intră în moleculă. Din acest punct de vedere, substituenții de la nucleu se împart în două categorii : *substituenții de ordinul I*, care orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*, obținîndu-se un amestec al celor doi izomeri, și *substituenții de ordinul II*, care orientează noul substituent în poziția *meta*.

Un substituent de ordinul I este grupa metil. În reacția toluenului cu acid azotic (reacție de nitrare, efectuată în prezență de acid sulfuric) se obține un amestec de *orto-* și *para*-nitrotoluen :



Toluen *orto*-Nitrotoluen *para*-Nitrotoluen

Un substituent de ordinul II este, de ex., grupa nitro. Prin nitrarea nitrobenzenului se obține *meta*-dinitrobenzen :



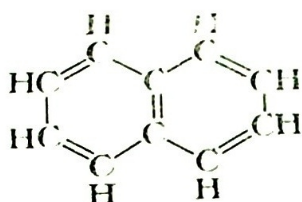
Nitrobenzen *meta*-Dinitrobenzen

Alți substituenți în ordinul I sînt grupele : F, Cl, Br, I, CH_2. CH_3 și alți alchili, OH, NH_2, $N(CH_3)_2$ etc. Substituneții de ordinul II sînt, pe lîngă grupa NO_2, grupa carbonil, CO, din aldehide și cetone, grupa carboxil, COOH, din acizi, grupa SO_3H din acizii sulfonici. Se va observa că substituenții de ordinul I sînt grupe monoatomice sau grupe conținînd numai legături simple, în timp ce substituenții de ordinul II conțin duble legături la atomul legat de inelul benzenic.

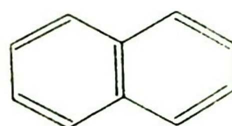
Derivații conținînd un substituent de ordinul I reacționează mai ușor ca benzenul. Prezența unui substituent de ordinul II îngreuiază însă intrarea celui de-al doilea substituent.

2. *Reacții de adiție*. S-a arătat mai înainte (pag. 59) că benzenul poate da reacții de adiție, deși mai greu decît hidrocarburile nesaturate. Adiția de hidrogen (hidrogenarea) și adiția de halogeni sînt reacții generale ale hidrocarburilor aromatice.

Hidrocarburi cu mai multe inele aromatice. Cea mai importantă hidrocarbură cu două inele benzenice este *naftalina*, $C_{10}H_8$:



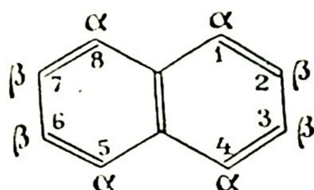
Naftalina
(formulare dezvoltată)



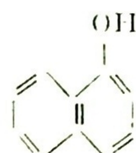
Naftalina
(formulare simplificată)

Naftalina se prezintă sub formă de cristale albe, cu p.t. 80°C, p.f. 218°C. Are un miros caracteristic ușor de recunoscut. Se obține din fracțiunea de gudroane de cărbuni fierbinte între 170—240°C, din care cristalizează la răcire.

Din punct de vedere chimic, naftalina seamănă mult cu benzenul. Ea dă reacții de substituție la fel ca benzenul. Derivații monosubstituiți ai naftalinei pot exista în două forme izomere, după cum substituentul se află în poziția 1 (numită *alfa*) sau în poziția 2 *(beta)* :



Numerotarea pozițiilor substituenților în naftalină



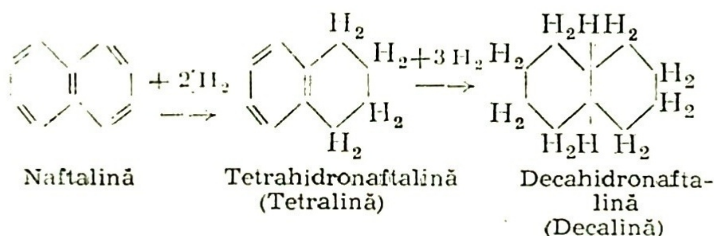
1-Naftol
(*alfa*-Naftol)



2-Naftol
(*beta*-Naftol)

Pozițiile *alfa* sînt mai reactive decît pozițiile beta, adică substituenții intră mai ușor în pozițiile *alfa* decît în pozițiile *beta*.

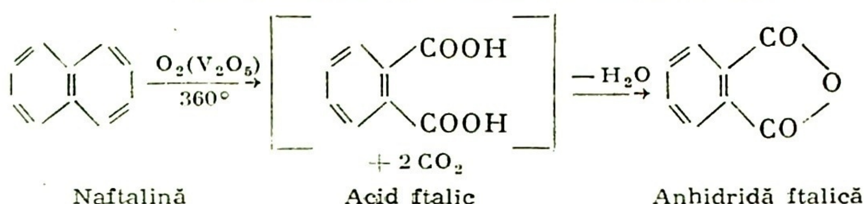
Naftalina dă mai ușor reacții de adiție decît benzenul. Prin hidrogenare catalitică cu nichel se obține întîi *tetrahidronaftalină* apoi *decahidronaftalină* :



Naftalină — Tetrahidronaftalină (Tetralină) — Decahidronaftalină (Decalină)

De asemenea naftalina se oxidează mai ușor decît benzenul. Prin oxidare se formează *acidul ftalic*, care de obicei nu se izolează, căci trece ușor la încălzire peste 120° în *anhidrida sa*. În industrie oxidarea

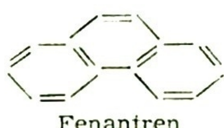
naftalinei se efectuează trecînd-o în stare de vapori, împreună cu aer, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, încălzit la 360° :



Naftalină Acid ftalic Anhidridă ftalică

Naftalina se utilizează în mari cantități în industria coloranților, precum și pentru fabricarea anhidridei ftalice.

Se cunosc numeroase hidrocarburi aromatice cu mai multe inele condensate. Există două hidrocarburi izomere $C_{14}H_{10}$, cu trei inele condensate în mod diferit, după cum arată următoarele formule ale *fenantrenului și antracenului :*



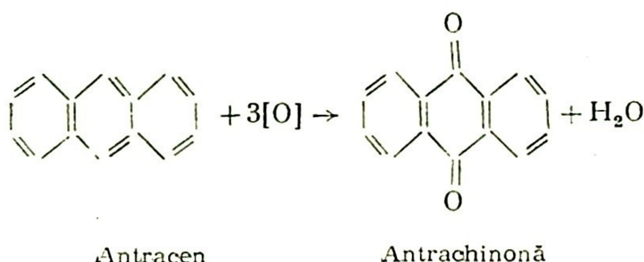
Fenantren



Antracen

Fenantrenul (p.t. 100°) și antrecenul (p.t. 216°) se obțin din gudronul de cărbune, din care cristalizează. Ambele pot fi preparate și pe cale sintetică, la fel și mulți derivați ai lor.

Antracenul trece prin oxidare într-un compus dioxigenat numit *antrachinonă :*



Antracen Antrachinonă

Atît antracenul cît și antrachinona servesc la fabricarea unor coloranți. Unii derivați hidrogenați ai fenantrenului sînt mult răspîndiți în natură și au o mare importanță biologică.

EXERCIȚII

1. *Scrieți structurile hidrocarburilor izomere cu formula moleculară* C_9H_{12} *derivînd de la benzen.*

2. *În ce poziție va intra a doua grupă nitro la nitrarea ortonitrotoluenului ?* (Indicație : *notați cu 1 poziția grupei* CH_3 *și cu 2 poziția grupei* NO_2 *preexistentă.)*

3. *La prepararea etilbenzenului prin reacția Friedel-Crafts se lucrează cu exces mare de benzen; la prepararea nitrobenzenului însă nu este necesar un exces de benzen. Care este explicația?*
(Indicație: *se ține seama de reactivitatea produsului de reacție.)*
4. *Scrieți structura produșilor rezultați prin reacția Friedel-Crafts a clorurii de benzil* (C_6H_5—CH_2Cl) *cu:*
a. *benzen.*
b. *toluen.*
5. *Ce compus se obține la nitrarea acidului benzoic?*
6. *Ce structură are compusul obținut prin sulfonarea nitrobenzenului?*
7. *Care sînt produșii de reacție la alchilarea benzenului cu 1-butenă, respectiv 2-butenă și clorură de aluminiu? Scrieți ecuațiile chimice.*
8. *Scrieți structurile acizilor ce rezultă la oxidarea avansată a* orto-meta- și para-*xilenilor.*

CAPITOLUL VII

PETROLUL ŞI GAZELE NATURALE

GAZELE NATURALE

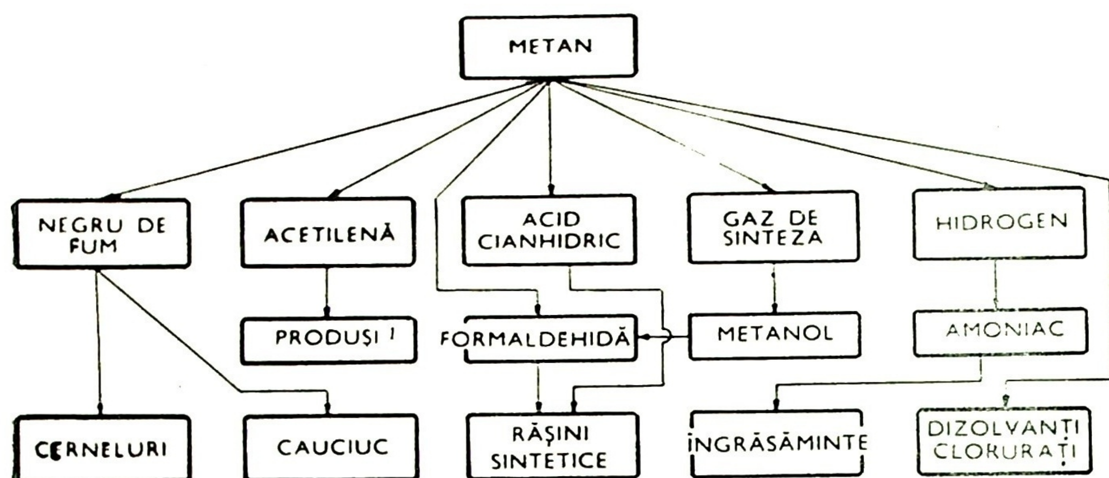
Zăcămintele de gaze naturale sînt de două feluri : unele care însoţesc zăcămintele de petrol şi care sînt numite de aceea şi gaze de sondă sau gaze de petrol), altele fără legătură aparentă cu petrolul. Acestea din urmă sînt compuse de obicei numai din metan, dar conţin cîte o dată şi mici cantităţi de azot, hidrogen sulfurat (de ex. gazele din sudul Franţei) sau bioxid de carbon. Unele zăcăminte de metan din S.U.A. şi U.R.S.S. conţin cantităţi mici de heliu, singura sursă industrială pentru obţinerea acestui element. Zăcămintele de gaze naturale din Republica Socialistă România conţin metan de puritate excepţional de mare (de ex. gazul din zăcămîntul de la Sărmăşel din Ardeal conţine peste 99% metan).

Metanul este folosit drept combustibil casnic şi industrial. Astăzi, importanţa economică mare a metanului se datorează însă utilizării lui ca materie primă în industria chimică. Aici el este transformat în produse preţioase, ca acetilena, negrul de fum, acidul cianhidric şi altele. Acestea, la rîndul lor, constituie materii prime ale industriei de mase plastice, cauciuc, răşini sintetice (vezi schema de la pag. 70).

Gazele care însoţesc zăcămintele de ţiţei conţin întotdeauna, în afară de metan, şi omologii superiori gazoşi ai acestuia : etan, propan, butan, izobutan şi chiar pentan şi izopentani. Pentanii şi butanii se izolează prin absorbţie pe cărbune aşa-numit activ, un cărbune poros, care fixează pe suprafaţa sa hidrocarburile, cu atît mai uşor cu cît au molecule mai mari. Pentanii astfel izolaţi se amestecă în benzina de automobil. Butanii (uneori şi propanul) se utilizează drept combustibil casnic sub formă de gaze lichefiate în butelii sau ca materie primă pentru industria chimică.

Formarea zăcămintelor de hidrocarburi gazoase a avut loc în epocile geologice îndepărtate prin fermentarea, în condiţii anaerobe, a resturilor vegetale. Acest proces are loc la scară mică şi în zilele noastre. Astfel, din resturile vegetale depuse în fundul lacurilor şi bălţilor se formează metan (gaz de baltă) sub influenţa unor bacterii anaerobe.

UTILIZAREA METANULUI CA MATERIE PRIMA PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ



PETROLUL BRUT SAU ŢIŢEIUL

Origine, zăcămînt. Petrolul brut sau ţiţeiul a luat naştere din depunerile plantelor microscopice (plancton) pe fundul mărilor interioare. Apa din fundul acestor mări nu conţinea oxigen aşa că nu putea avea loc o putrezire normală, ducînd la bioxid de carbon, apă şi amoniac. Este probabil că aceste mări sau lagune conţineau dizolvat hidrogen sulfurat. O situaţie similară se întîlneşte astăzi în Marea Neagră, în care oxigenul nu pătrunde decît pînă la circa 200 m de la suprafaţă, iar apa din fundul mării conţine hidrogen sulfurat. Printr-un proces lent şi îndelungat, plantele, şi într-o măsură mai mică animalele moarte, depuse în fundul acestor mări în cursul epocilor geologice trecute, au suferit întîi transformări reductive sub acţiunea unor bacterii anaerobe, apoi şi transformări chimice catalizate de rocile zăcămintelor. Substanţele organice astfel formate, numite *bitumuri*, au fost apoi acoperite de straturi de argilă şi alte materiale impermeabile. O dovadă în sprijinul originii biologice a petrolului este faptul că zăcămintele de petrol sînt întotdeauna însoţite de *apă sărată* şi conţin în mici cantităţi unele substanţe care nu pot proveni decît din fiinţe vii (produşi de descompunere a clorofilei şi altele). De obicei, petrolul se deplasează din roca mumă în care s-a format în zăcăminte secundare, din care este extras în prezent. Zăcămintele de petrol exploatabile se găsesc la adîncimi variind după regiune de la cîteva sute la peste 4 000 metri. Figura 15 reprezintă schematic un zăcămînt de petrol. Petrolul se găseşte îmbibat într-o rocă permeabilă (pietriş) între două straturi impermeabile, de obicei într-o încreţitură a acestora.

În Republica Socialistă România zăcămintele de petrol sînt situate în zone subcarpatice. O regiune petroliferă se găseşte în Moldova (Moineşti, Lucăceşti,

[1] Vezi capitolul „Alchine", pag. 47.

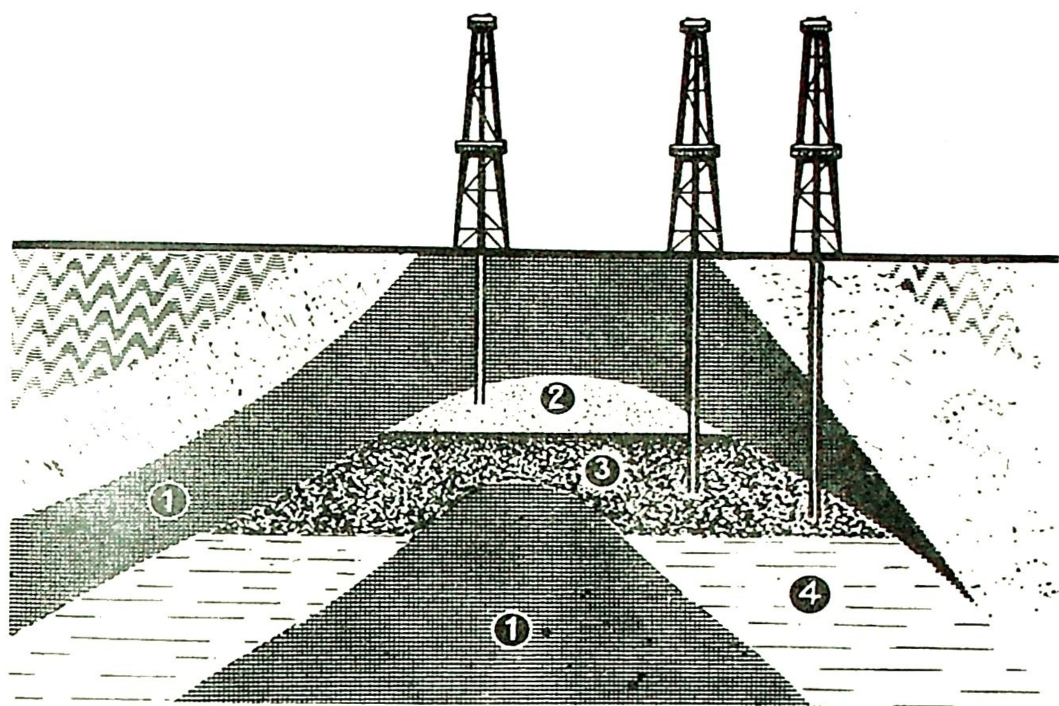


Fig. 15. Secțiune schematică printr-un zăcămînt de petrol : *1.* rocă impermeabilă ; *2.* gaze ; *3.* petrol ; *4.* apă sărată

Tazlău etc.). O a doua regiune este cuprinsă între valea Buzăului și valea Dîmboviței (Arbănași, Sărata-Monteoru, Boldești, Băicoi, Cîmpina, Florești, Gura Ocniței, Moreni, Ochiuri) și în împrejurimile orașului Tîrgoviște. O a treia regiune petroliferă, descoperită în urma celorlalte, cuprinde localitățile Șuța-Seacă, Glîmbocel, Bogați, Bîlteni, Țicleni, Băbeni.

Extracția petrolului. Petrolul brut din zăcăminte se extrage cu ajutorul sondelor. Dacă sonda atinge stratul de petrol, așa cum se reprezintă în fig. 15, petrolul brut este împins în afară de presiunea gazului aflat în partea superioară, întocmai ca apa gazoasă dintr-un sifon. Dacă stratul gazos natural a fost evacuat, petrolul este scos la suprafață prin pompare sau prin comprimare de gaze.

Compoziția petrolului. Petrolul este un amestec foarte complicat de hidrocarburi cu molecule de diferite mărimi, începînd de la metan pînă la hidrocarburi cu mase moleculare foarte mari. Compoziția petrolului variază de la un zăcămînt la altul. Toate țițeiurile sînt însă amestecuri din trei clase de hidrocarburi și anume : hidrocarburi *saturate aciclice* (alcani), hidrocarburi *saturate ciclice* (cicloalcani ; cicloalcanii din petrol se numesc și naftene) și hidrocarburi *aromatice*. În petrol nu se găsesc hidrocarburi nesaturate.

Petrolul din U.R.S.S. este bogat în hidrocarburi ciclice, petrolul nord-american conține în special alcani, iar cel din Kalimantan este bogat în hidrocarburi aromatice. Petrolul românesc are o compoziție intermediară.

Nici un petrol nu a fost separat încă în toate componentele sale, în număr de cîteva sute. Sînt cunoscute cel mai bine fracțiunile de petrol cu puncte de fierbere mai scăzute, avînd molecule mai mici.

Din clasa alcanilor au fost identificate majoritatea hidrocarburilor cu catenă normală de la un atom de carbon la 50 atomi de carbon în moleculă. Aceste hidrocarburi sînt însoțite de izomerii lor cu catenă ramificată. Clasa cicloalcanilor este reprezentată de *ciclopentan* și *ciclohexan*, precum și de derivații lor substituiți cu grupe alchil. În fracțiunile superioare de petrol se găsesc și hidrocarburi cu mai multe cicluri în moleculă.

Se obișnuiește să se clasifice țițeiurile după conținutul lor în parafină (alcani cu catenă normală de la circa douăzeci la circa treizeci de atomi de carbon în moleculă). Astfel se disting *țițeiuri parafinoase* avînd un conținut ridicat de parafină, *țițeiuri semiparafinoase* și *țițeiuri asfaltoase* sărace în parafină dar bogate în asfalt.

Țițeiurile conțin și mici cantități de acizi organici (acizi naftenici sub 1%), iar unele din ele conțin și sulf (pînă la 3%). Acesta din urmă trebuie îndepărtat în cursul prelucrării căci dă prin ardere bioxid de sulf (un gaz corosiv).

Prelucrarea petrolului brut. Țițeiul este un lichid brun, nemiscibil cu apa, avînd densitatea 0.8—0,9. Țițeiul extras este întîi separat de apa sărată, cu care de obicei este amestecat, și supus apoi unei *distilări fracționate* (distilarea primară). În rafinăriile de petrol moderne se folosesc numai instalații de distilare continuă. În aceste instalații petrolul brut este pompat întîi într-un preîncălzitor (vezi fig. 16) și de aici într-o coloană de fracționare. Coloanele de fracționare sînt astfel construite încît să permită un amestec cît mai intim între vapori și lichid.

Petrolul brut încălzit este pompat la mijlocul coloanei. Temperatura variază de-a lungul coloanei, fiind cea mai scăzută, în partea superioară, cea mai înaltă în partea inferioară. În coloană se realizează astfel o *fracționare* a țițeiului, componentele mai volatile adunîndu-se în partea superioară, iar cele mai grele în partea inferioară a coloanei. De la diferite niveluri ale coloanei sînt scoase fracțiuni diferite prin volatilitatea lor, așa cum se arată în figura 16.

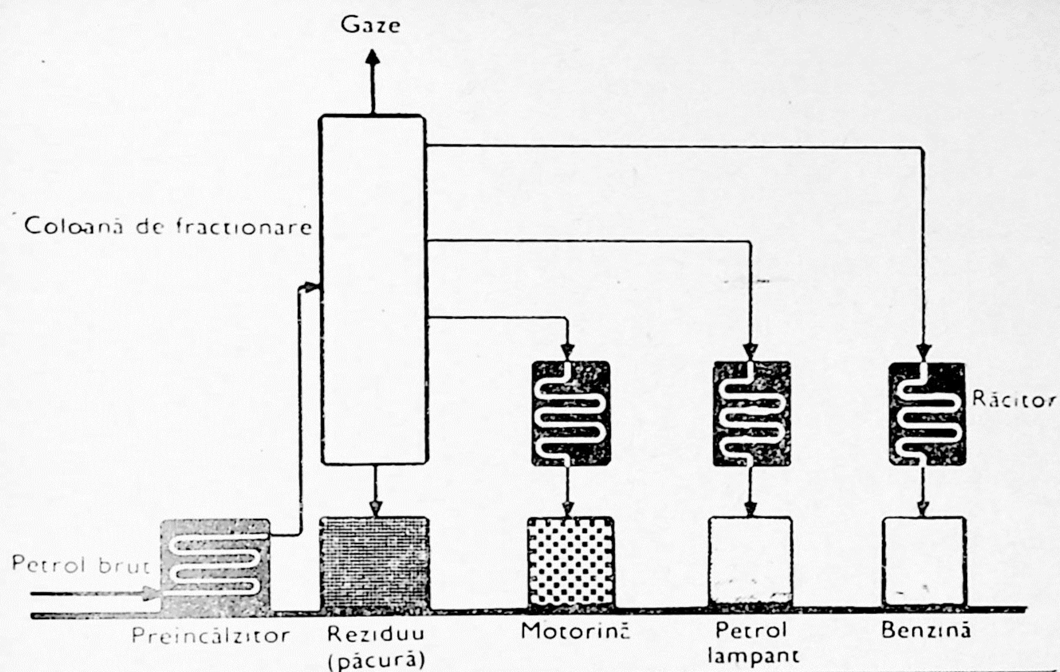
Benzina, fracțiunea cea mai volatilă, conține hidrocarburi cu punct de fierbere între aproximativ 25°C și 200°C. Hidrocarburile din benzină conțin între 5 și 10 atomi de carbon în moleculă.

Petrolul lampant fierbe între limitele 170°C și 270°C și conține hidrocarburile cu aproximativ 10 pînă la 15 atomi de carbon.

Motorina fierbe între 220°C și 360°C și cuprinde hidrocarburi de la 12 la 20 atomi de carbon.

Păcura este reziduul, de culoare neagră, ce se adună la fundul coloanei după distilarea fracțiunii arătate mai sus.

Benzina este utilizată drept combustibil în motoarele cu explozie ale automobilelor și avioanelor. În cilindrii acestor motoare un amestec de



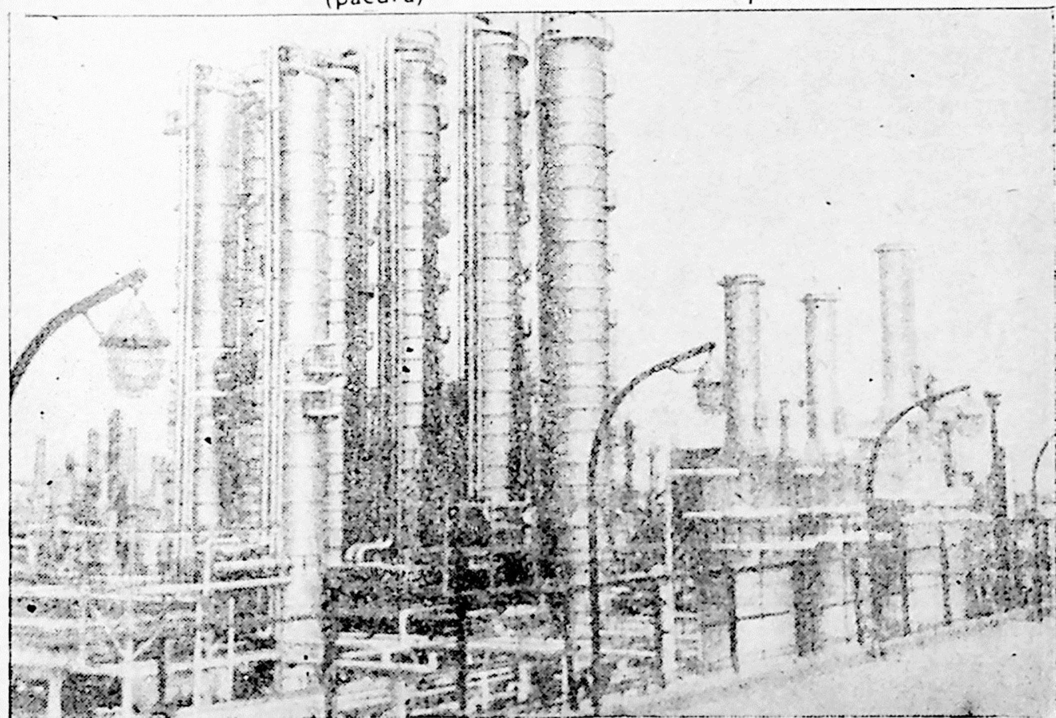


Fig. 16. Schema distilării primare a petrolului brut.

Fig. 17. Coloane de distilare la rafinăria de petrol de la Brazi.

vapori de benzină și aer este aprins de o scînteie electrică. Benzina obținută prin distilarea directă a țițeiului, așa cum s-a arătat mai sus, nu satisface toate cerințele motoarelor moderne. De aceea se folosește mult și benzina de cracare, despre care va fi vorba mai departe.

Motorina este combustibilul folosit în motoarele Diesel. În aceste motoare, combustibilul pompat în cilindru simultan cu aer se aprinde prin căldura produsă de compresia gazelor.

Petrolul lampant, mult utilizat înainte în lămpile cu petrol, servește în prezent în anumite tipuri de motoare cu explozie (tractoare), dar mai ales în motoarele cu reacție ale avioanelor moderne.

Păcura se arde, în cea mai parte parte, pentru producerea aburului, în locomotive, vapoare, dar și în instalații fixe (în acestea din urmă, combustibilul cel mai indicat este însă metanul, mai ieftin și mai ușor de transportat, prin conducte). Păcura servește însă și pentru obținerea a două produse importante : uleiurile de uns și asfaltul.

Uleiurile de uns obișnuite (pentru mașini cu turație mică) se fabrică din păcura obținută din țițeiurile neparafinoase sau asfaltoase, prin distilare sub presiune redusă. Uleiurile de calitate superioară, pentru motoarele cu turație mare ale automobilelor și avioanelor, se fabrică din păcurile țițeiurilor parafinoase care întîi se deparafinează, iar apoi sînt supuse unei rafinări cu un *solvent selectiv*.

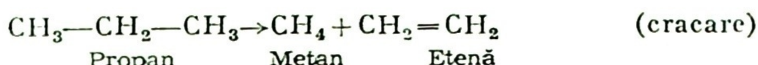
Asfaltul, atît de necesar pentru construcția șoselelor moderne, este un material cu structură chimică imperfect cunoscută, rezultat din oxidarea hidrocarburilor celor mai grele (aromatice) din țiței. Prin această oxidare moleculele hidrocarburilor se unesc între ele dînd naștere la molecule uriașe, stabile, nevolatile, de culoare închisă. În unele regiuni ale globului (de ex. la Marea Moartă și în insula Trinidad, din America Centrală) procesul acesta s-a realizat în mod natural, în cursul secolelor. În industrie se fabrică asfaltul din păcură de țiței neparafinos, din care în prealabil s-au îndepărtat uleiurile de uns prin distilare în modul indicat mai sus. Suflîndu-se aer prin reziduul cald astfel obținut, se fabrică un asfalt artificial, de consistență voită, la fel de bun ca cel natural.

În afară de utilizările menționate mai sus (drept combustibil și uleiuri de uns), un număr din ce în ce mai mare de derivați ai petrolului se folosesc ca materii prime în industria chimică. Modul acesta de a valorifica hidrocarburile este deosebit de important, căci produsele obținute sînt mult mai prețioase din punct de vedere economic decît combustibilii și uleiurile de uns. S-a născut astfel o industrie chimică organică importantă, numită de obicei *industria petrochimică*.

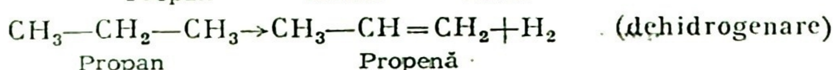
Cracarea petrolului. S-a arătat mai înainte că hidrocarburile saturate suferă reacții de descompunere atunci cînd sînt încălzite la temperaturi ridicate (400—600°C). Această proprietate este folosită în industria petrochimică pentru obținerea de benzină și de hidrocarburi nesaturate (alchene), din fracțiuni mai grele de la distilarea primară a petrolului.

La încălzirea unui alcan se pot produce două tipuri de transformări : 1. ruperea moleculei într-un alcan și o alchenă cu molecule mai mici (reacție de „cracare“) și 2. ruperea moleculei în hidrogen și într-o alchenă cu același număr de atomi de carbon (reacție de dehidrogenare).

Propanul de exemplu suferă, la temperatură ridicată, următoarele transformări :

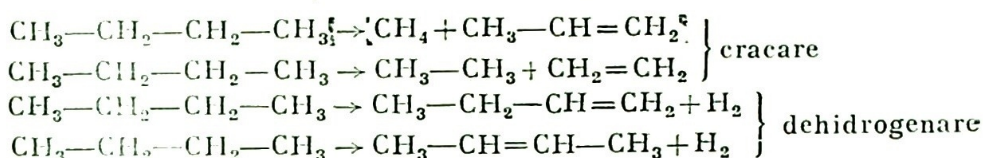


$$\underset{\text{Propan}}{CH_3—CH_2—CH_3} \rightarrow \underset{\text{Metan}}{CH_4} + \underset{\text{Etenă}}{CH_2=CH_2} \qquad \text{(cracare)}$$



$$\underset{\text{Propan}}{CH_3—CH_2—CH_3} \rightarrow \underset{\text{Propenă}}{CH_3—CH=CH_2} + H_2 \qquad \text{(dehidrogenare)}$$

Alcanii cu molecule mai mari suferă aceleași reacții dar ruperea moleculelor poate avea loc în poziții diferite. Astfel la descompunerea termică a butanului se obțin următorii produși :



$$\left.\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3—CH=CH_2 \\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_3 + CH_2=CH_2 \end{array}\right\} \text{cracare}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CH=CH_2 + H_2 \\ CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH=CH—CH_3 + H_2 \end{array}\right\} \text{dehidrogenare}$$

Se supune cracării, la circa 550°C, fie păcură (de obicei parafinoasă), fie fracțiuni distilate grele, de exemplu motorină. Vaporii rezultați sînt conduși într-o coloană de distilare, în care se separă diferite fracțiuni în mod asemănător ca la distilarea primară a țițeiului.

Pe lîngă alcani benzina de cracare conține, spre deosebire de benzina de distilare primară și cantități însemnate de alchene. În afară de benzină se obțin și *gaze de cracare*. Acestea conțin, pe lîngă hidrogen, toți alcanii și toate alchenele de la C_1 la C_4. Componentele sînt separate prin distilare la temperatură joasă și presiune ridicată, într-un sistem de coloane (fig. 18).

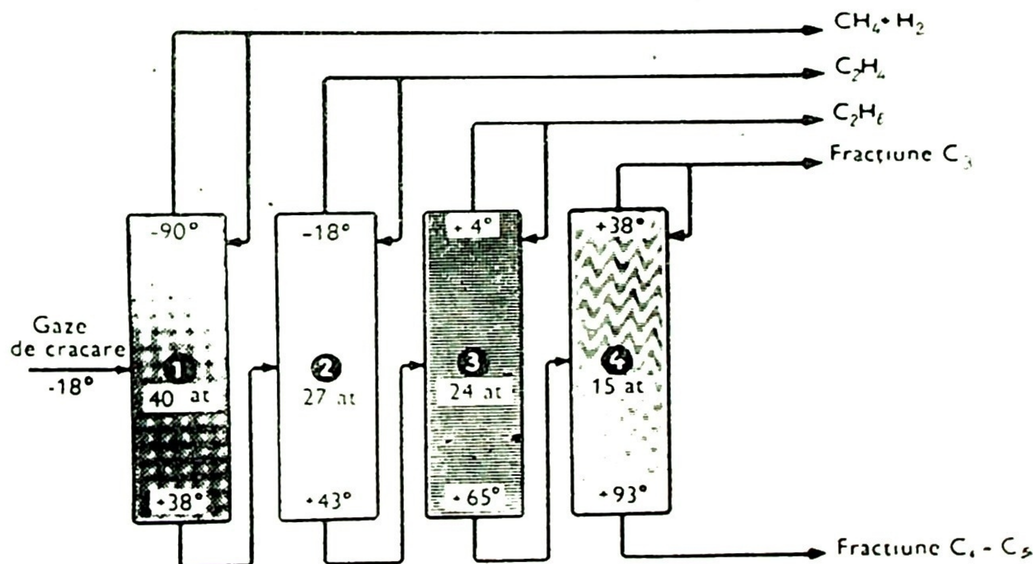
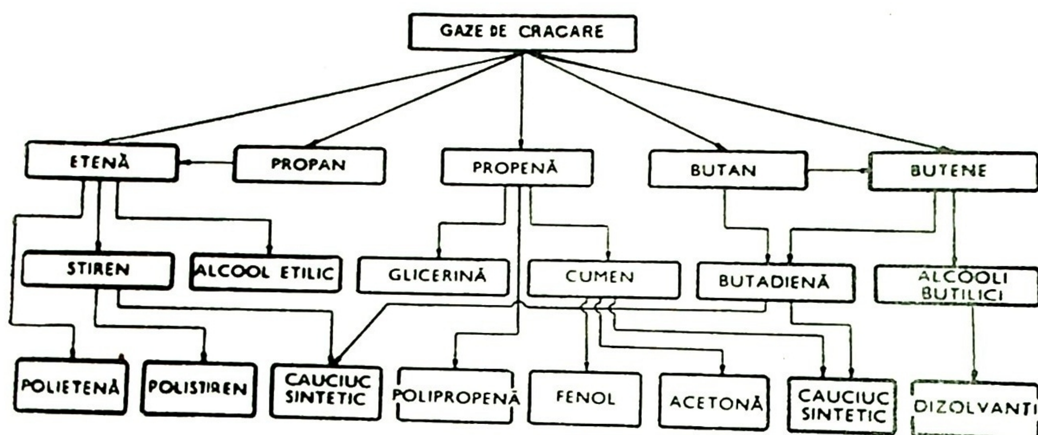


Fig. 18. Schema separării gazelor de cracare prin fracționare sub presiune la temperatură joasă :
Coloane de separare : *1.* metan și hidrogen ; *2.* etenă ; *3.* etan ; *4.* fracțiunea C_3.

Alchenele din gazele de cracare sînt o materie primă prețioasă pentru industria chimică. Valorificarea lor industrială este arătată în schema de mai jos :



Utilizarea alchenelor din gazele de cracare ca materie primă pentru industrie

Un procedeu mai modern decît cracarea termică este *cracarea catalitică*. În acest procedeu materialul supus cracării este condus, la temperatură mai joasă decît la cracarea termică (450°C) peste un catalizator constînd dintr-un silicat de aluminiu (sintetic).

Catalizatorul, sub formă de pulbere fină, este suspendat într-un curent de gaz dobîndind astfel proprietăți asemănătoare cu ale lichidelor (curgere, luarea formei vasului etc.). Prin acest procedeu, numit cataliză în *pat fluidizat*, se realizează un contact intim între hidrocarbură și catalizator. În vasul de cracare se introduc și vapori de apă ; aceștia împiedică în mare măsură depunerea pe catalizator a cărbunelui format prin descompunerea înaintată a hidrocarburilor. În figura 19 este redată schema unei instalații de cracare catalitică.

În cracarea catalică se obțin mai puține gaze decît în cracarea termică, iar benzina conține mai puține alchene, însă mai mulți alcani cu molecule ramificate, precum și hidrocarburi aromatice. Numărul octanic al benzinei este mai mare decît al celei obținute prin cracarea termică.

Obținerea din petrol a hidrocarburilor aromatice. S-a arătat mai înainte că petrolul conține, pe lîngă alcani și cicloalcani, și hidrocarburi aromatice, în proporții variabile. În benzina obținută la distilarea primară se găsesc astfel benzen, toluen și xileni. Aceste hidrocarburi se pot izola prin extragere cu un solvent selectiv, cum este bioxidul de sulf lichid. Procedeul acesta, aplicat în trecut pentru obținerea de hidrocarburi aromatice, nu este însă economic.

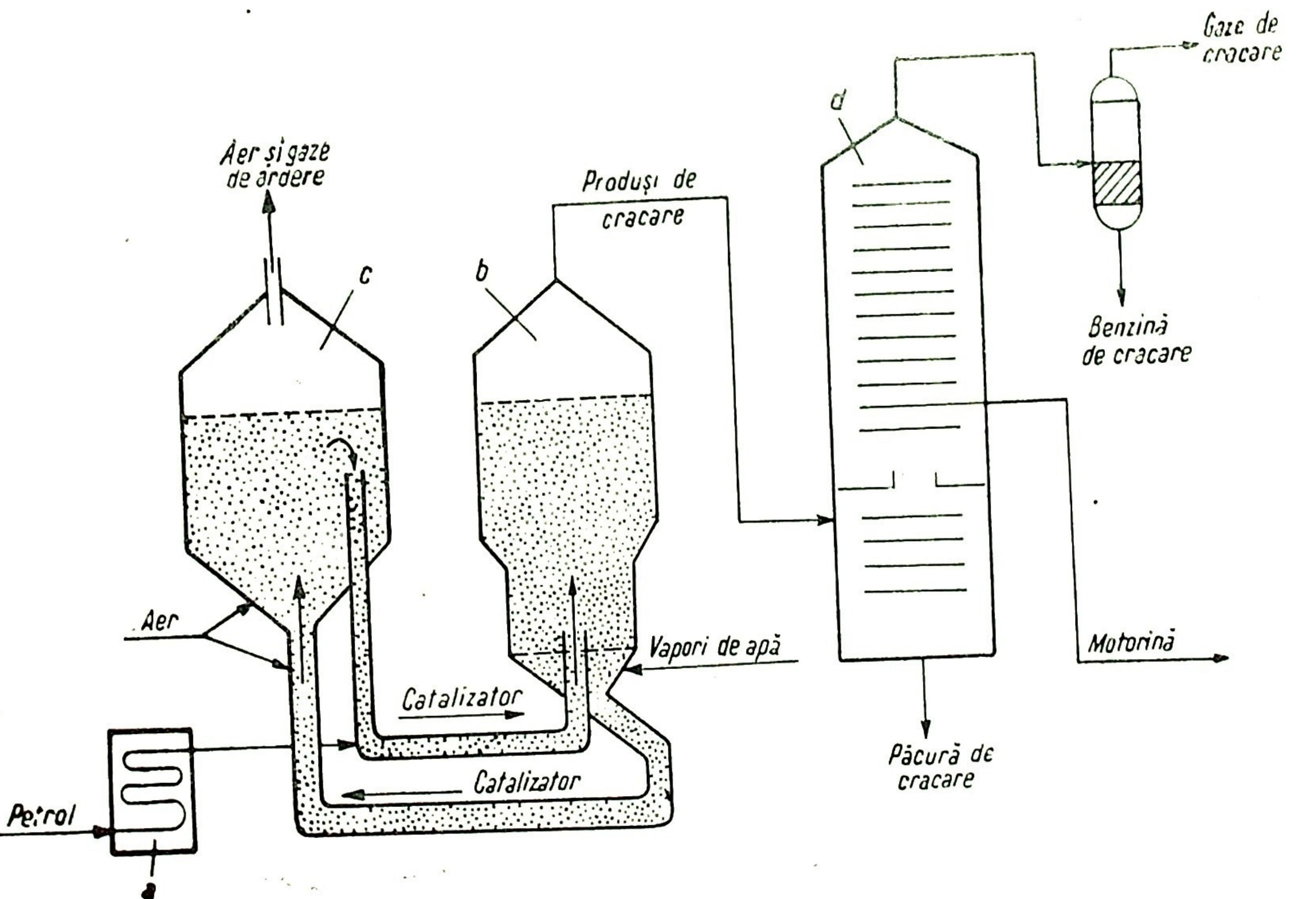


Fig. 19. Schema unei instalații de cracare catalitică în pat fluidizat. Petrolul, pompat prin cuptorul *a* în care este preîncălzit, se introduce o dată cu catalizatorul în vasul de reacție *b*, unde are loc cracarea. Catalizatorul uzat se întoarce în aparatul de regenerare *c*, în care cărbunele depus pe suprafața sa este ars într-un curent de aer. Produșii de cracare sînt separați, în coloana de fracționare *d*, în gaze de cracare, benzină și produse mai grele.

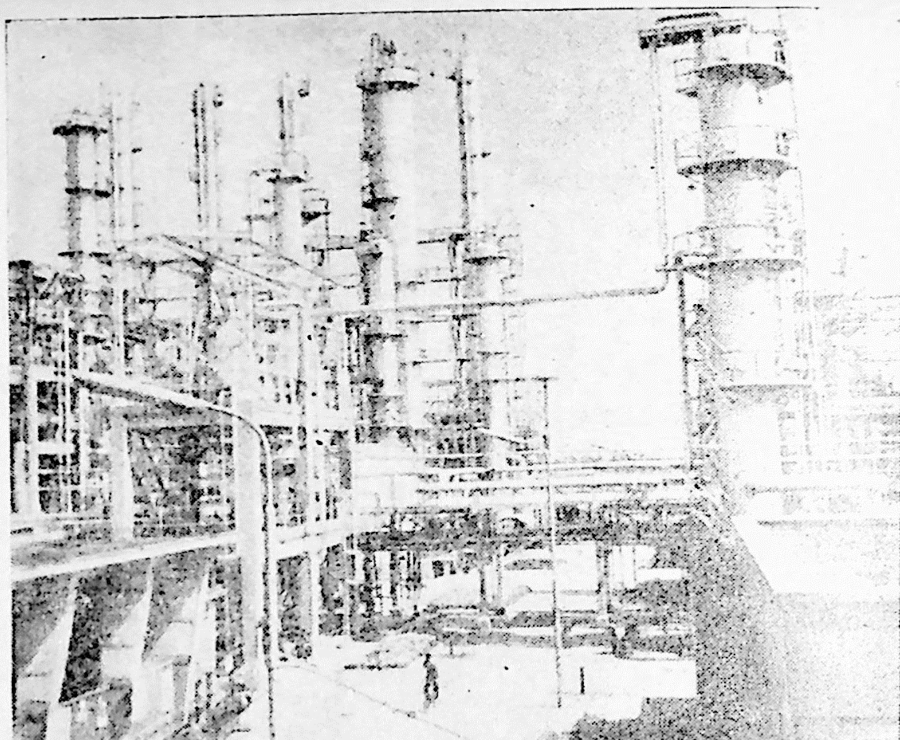


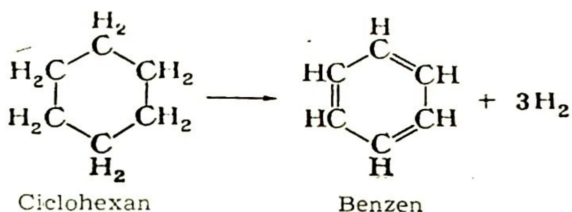
Fig. 20. Instalația de reformare catalitică de la rafinăria Brazi.

Rafinarea cu solvenți selectivi a fost descoperită de chimistul Lazăr Edeleanu, în 1910, într-o rafinărie de petrol de lîngă Ploiești. Procedeul a fost aplicat la rafinarea petrolului lampant, iar dizolvantul folosit a fost bioxidul de sulf (p.f. —10 °C). Acest lichid dizolvă preferențial („selectiv") hidrocarburile aromatice care provoacă formarea de funingine la arderea petrolului în lămpile cu fitil. Hidrocarburile saturate (alcanii și cicloalcanii) rămîn nedizolvate sau se dizolvă într-o proporție mai mică.

În procedeele moderne, numite procedee de *reformare catalitică* sau *platformare*, componentele nearomatice din petrol (alcanii și cicloalcanii) sînt transformate în hidrocarburi aromatice. Pentru aceasta, benzina de distilare primară este trecută, la 450—500 °C și 15—20 atm, peste catalizator de platină depusă pe oxid de aluminiu. Produsul rezultat conține pînă la 75% hidrocarburi aromatice. Acestea se extrag cu un dizvolvant selectiv glicolul). Amestecul de hidrocarburi aromatice astfel obținute se separă apoi în componente prin distilare continuă pe coloane de distilare de mare eficacitate. Se obțin astfel: benzen, toluen, *orto-meta-* și *para-* xileni și etilbenzen. Reziduul de distilare conține trimetil- și tetrametilbenzeni.

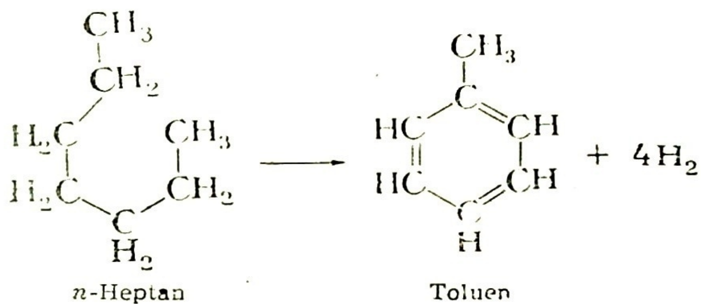
În țara noastră procedeul acesta este aplicat în rafinăria de petrol de la Brazi, lîngă Ploiești.

Reacțiile principale care au loc în cursul procesului de reformare catalitică sînt reacții de dehidrogenizare. La temperatura înaltă la care are loc procesul, ciclohexanul se transformă în benzen (reacție inversă hidrogenării catalitice descrisă la pag. 58).



Ciclohexan Benzen

În mod similar metilciclohexanul dă toluen, dimetilciclohexanii dau xileni etc. Simultan are loc și o ciclizare însoțită de dehidrogenare a alcanilor. Așa, de exemplu, *n*-heptanul dă toluen :



n-Heptan Toluen

CAPITOLUL VIII

COMPUŞI HALOGENAŢI

Se cunosc, în număr mare, combinaţii organice ale tuturor halogenilor. Din punct de vedere practic, cele mai importante sînt combinaţiile clorului. Combinaţiile fluorului, mai greu de obţinut, se disting prin marea lor stabilitate chimică.

Metode de preparare. 1. *Halogenarea directă.* Substituirea unui atom de hidrogen dintr-o hidrocarbură, prin reacţia directă dintre aceasta şi un halogen se numeşte *halogenare directă.* Tot ca halogenări directe pot fi considerate adiţiile de halogeni la legăturile duble, triple sau aromatice, din alchene, alchine şi respectiv hidrocarburi aromatice.

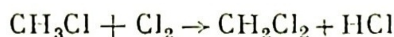
Vom considera pe rînd reacţiile de halogenare ale claselor de hidrocarburi pe care le cunoaştem.

Halogenarea alcanilor. Se ştie că metanul reacţionează cu clorul dînd *clormetan (clorură de metil).* Variind raportul dintre reactanţi se formează şi derivaţii di, tri- şi tetracloruraţi ai metanului :



$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Metan — Clormetan (Clorură de metil)



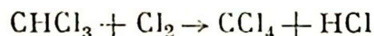
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

Diclormetan (Clorură de metilen)



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

Triclormetan (Cloroform)



$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Tetraclormetan (Tetraclorură de carbon)

Ceilalţi alcani (şi cicloalcanii) reacţionează în mod similar. Trebuie observat însă că pe măsură ce creşte numărul atomilor de carbon al hi-

drocarburii se mărește foarte mult și numărul de produși halogenați posibili. În general, prin halogenarea directă a alcanilor se obțin amestecuri de produși a căror separare este destul de dificilă.

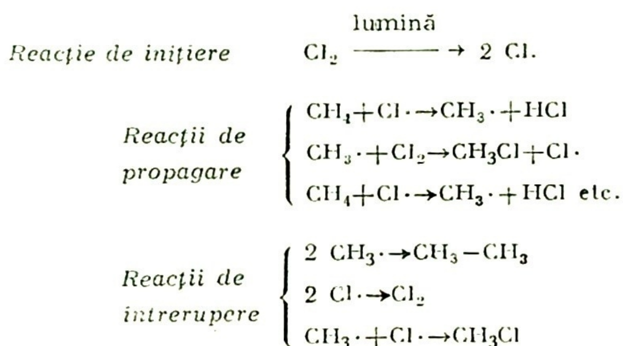
În reacția cu alcanii, bromul reacționează la fel ca clorul, iodul însă nu.

Reacțiile de substituție de acest fel au loc ușor sub acțiunea luminii și sînt deci *reacții fotochimice*. Metanul poate fi clorurat și la întuneric, însă la temperatură ridicată (circa 500°).

Mecanismul acestor reacții este următorul : sub acțiunea luminii sau a căldurii, molecula de clor disociază în doi ***atomi liberi*** de clor. Aceștia reacționează cu molecule de metan dînd acid clorhidric și ***radicali liberi metil***. La rîndul lor radicalii liberi metil reacționează cu molecule de clor, dînd clorură de metil și atomi liberi de clor, care reacționează din nou cu metan etc. O asemenea succesiune de reacții se numește *reacție înlănțuită*.

Într-o reacție înlănțuită distingem : *a. o reacție de inițiere*, în care se formează un atom sau un radical liber : *b. reacții de propagare*, de obicei numeroase (zeci, sute sau mii) și *c. reacții de întrerupere*. În fiecare reacție de propagare se formează unul din produșii de reacție și atom sau radical liber. În reacțiile de întrerupere dispar atomi sau radicali liberi.

Reacția înlănțuită a clorurării metanului



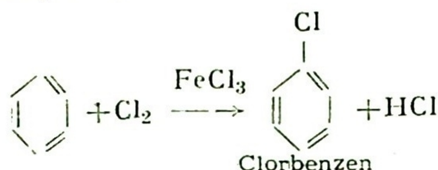
Mecanismul acesta amintește de formarea acidului clorhidric din molecule H_2 și Cl_2 la lumină sau la arderea hidrogenului într-o atmosferă de clor.

Halogenarea alchenelor. Știm că alchenele adiționează o moleculă de clor sau de brom (nu însă de iod) la dubla legătură dînd compuși dihalogenați (vezi pag. 34).

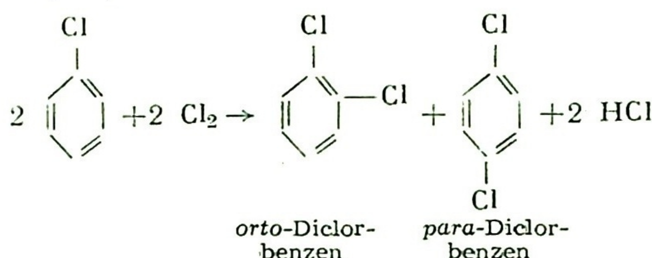
Halogenarea alchinelor. Acetilena adiționează doi sau patru atomi de clor (vezi pag. 51).

Halogenarea hidrocarburilor aromatice. Benzenul reacționează cu clorul și bromul la întuneric, în prezență de catalizator, dînd *produși de substituție*. Drept catalizator se folosește halogenura de fer anhidră

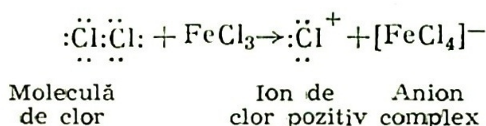
($FeCl_3$, respectiv $FeBr_3$) sau, de obicei, fer metalic care se combină cu halogenul formînd pe suprafață sarea anhidră :



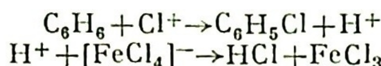
Dacă se continuă clorurarea se poate introduce în moleculă un al doilea, un al treilea atom de clor etc., putîndu-se înlocui toți atomii de hidrogen cu clor. Clorul fiind un substituent de ordinul I, al doilea atom de clor intră în pozițiile *orto* sau *para* :



Rolul catalizatorului este de a activa molecula de halogen. Catalizatorul are tendința de a forma cu ionii de clor obișnuiți (Cl^-) un ion complex :



Ionul de clor pozitiv care rezultă (și care se formează numai în concentrație mică, în momentul reacției) se combină cu molecula de benzen, deslocuind un proton :



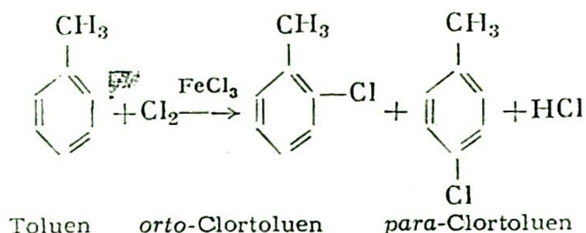
$$C_6H_6 + Cl^+ \rightarrow C_6H_5Cl + H^+$$
$$H^+ + [FeCl_4]^- \rightarrow HCl + FeCl_3$$

Reacțiile de substituție ale nucleului aromatic, de acest fel, sînt deci reacții ionice, decurgînd prin ioni pozitivi, nestabili, foarte reactivi.

EXPERIENȚA. *Bromurarea benzenului.* Într-o eprubetă se introduc cîțiva ml de benzen și o picătură de brom. Nu se observă nici o reacție, chiar după o ușoară încălzire. *(Atenție !* benzenul este inflamabil ; bromul produce arsuri pe piele, iar vaporii de brom sînt toxici). Dacă însă în eprubetă se introduce puțină pilitură sau span de fer, se formează *brombenzen* cu degajare de acid bromhidric, care se poate recunoaște la gura eprubetei cu o vergea de sticlă înmuiată în amoniac (formare de fum alb de bromură de amoniu).

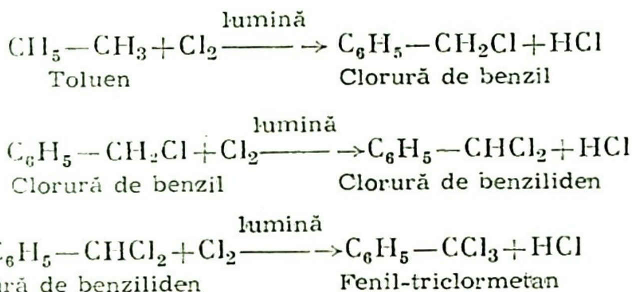
La lumină și în absența catalizatorilor, benzenul reacționează cu halogenii în alt mod, dînd *produși de adiție,* anume derivați ai ciclohexanului (vezi pag. 59).

Interesantă este comportarea toluenului. Dacă lucrăm în prezenţă de catalizatori ($FeCl_3$) obţinem numai produşi de substituţie la nucleu :



Toluen *orto*-Clortoluen *para*-Clortoluen

Dacă lucrăm în absenţa catalizatorilor şi la lumină sau la cald (110—150°), clorul intră în catena laterală :



În primul caz reacţia are mecanism ionic, în cel de al doilea ea are loc prin radicali şi atomi liberi.

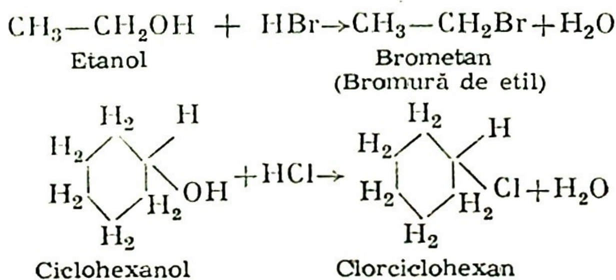
EXPERIENŢA. *Bromură de benzil.* Într-o eprubetă se adaugă cîţiva ml de toluen şi cîteva picături de brom. Nu are loc nici o reacţie. Dacă se luminează eprubeta cu un bec puternic, se observă decolorarea soluţiei şi degajare abundentă de acid bromhidric. Se formează *bromură de benzil* lacrimogenă.

2. *Adiţia hidracizilor la alchene şi alchine.* Reacţiile acestea au fost studiate mai înainte (pag. 35 şi pag. 51). Reamintim aici că adiţia la alchene se produce conform regulii lui Markovnikov.

3. *Compuşi halogenaţi din alcooli.* Alcooli se transformă în compuşi halogenaţi, prin încălzire cu acizii clorhidric, bromhidric sau iodhidric :

$$CH_3-CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3-CH_2Br+H_2O$$

Etanol Brometan (Bromură de etil)



Ciclohexanol Clorciclohexan

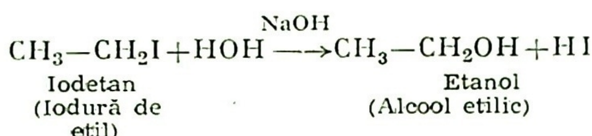
Proprietăți fizice. Clormetanul, numit și clorură de metil, CH_3Cl, este un gaz (p.f. —24°). Cloretanul sau clorura de etil, C_2H_5Cl, este de asemenea un gaz, ușor lichefiabil (p.f. +12°). Omologii superiori sînt lichide sau substanțe solide, cristalizate. Clorbenzenul, C_6H_5Cl, este un lichid (p. f. 132°). Clorura de vinil, $CH_2{=}CHCl$, este un gaz (p.f. —14°).

Densitatea compușilor monohalogenați este mai mare decît a hidrocarburilor respective. Compușii monoclorurați sînt mai ușori decît apa ; ceilalți compuși halogenați, cum sînt clorofomul, $CHCl_3$, tetraclorura de carbon, CCl_4, bromura de etil, C_2H_5Br etc, au densitate mai mare decît 1.

Compușii halogenați sînt insolubili în apă, dar se dizolvă ușor în hidrocarburi, alcooli și eteri.

Proprietăți chimice. Caracteristice pentru compușii halogenați sînt reacțiile de substituție ale atomilor de halogen prin alte grupe de atomi și reacțiile de eliminare de hidracid.

1. *Hidroliza compușilor halogenați.* Compușii monohalogenați suferă hidroliză prin încălzire cu baze, în soluție apoasă, dînd *alcooli :*

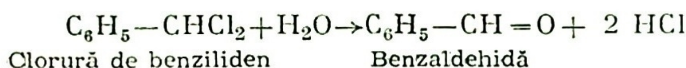


$$CH_3{-}CH_2I + HOH \xrightarrow{NaOH} CH_3{-}CH_2OH + HI$$

Iodetan (Iodură de etil) — Etanol (Alcool etilic)

Atomul de halogen legat de nucleul aromatic este mult mai puțin reactiv decît cel legat de o catenă saturată și de aceea se hidrolizează foarte greu.

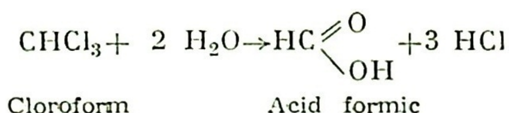
Compușii dihalogenați cu doi atomi de halogen la același atom de carbon dau prin hidroliză *aldehide* (sau *cetone) :*



$$C_6H_5{-}CHCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}O + 2\ HCl$$

Clorură de benziliden — Benzaldehidă

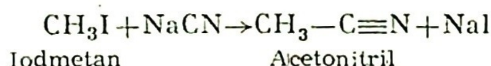
Compușii trihalogenați, cu atomi de halogen la același atom de carbon, dau *acizi carboxilici :*



$$CHCl_3 + 2\ H_2O \rightarrow HC\begin{smallmatrix}{\nearrow}O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + 3\ HCl$$

Cloroform — Acid formic

2. *Sinteze de nitrili.* Compușii halogenați reacționează cu cianura de sodiu sau de potasiu și dau *nitrili :*



$$CH_3I + NaCN \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}N + NaI$$

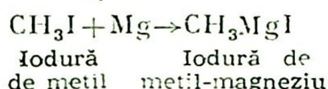
Iodmetan — Acetonitril

Reacția aceasta este importantă prin faptul că se creează o legătură între doi atomi de carbon.

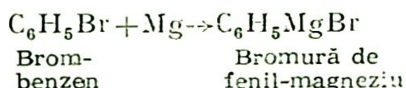
Compuușii halogenați aromatici, cum este clorbenzenul C_6H_5Cl, nu reacționează în modul acesta, halogenul nefiind destul de reactiv.

3. *Reacția Friedel-Crafts.* Această importantă metodă sintetică a fost studiată la capitolul „Hidrocarburi aromatice" (pag. 63). Și în reacția Friedel-Crafts halogenul legat de un nucleu aromatic este nereactiv.

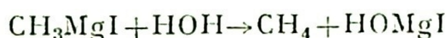
4. *Compuși organo-metalici.* Multe metale reacționează cu compușii halogenați dînd *compuși organo-metalici.* Aceștia conțin un aton de metal legat direct de carbon. *Compușii organo-magnezieni* se obțin relativ ușor, din magneziu și un compus halogenat, în eter anhidru :



În această reacție, compușii halogenați aromatici sînt la fel de reactivi ca și cei alifatici :



În prezența apei sau a altor donori de protoni, compușii organo-magnezieni se descompun dînd o hidrocarbură și halogenură bazică de magneziu :



5. *Eliminare de hidracid.* Reacția aceasta este o metodă importantă de preparare a olefinelor (pag. 33).

Utilizări ale compușilor halogenați. Compușii halogenați au nenumărate utilizări, iar mulți dintre ei se fabrică industrial în mari cantități.

Clormetanul (clorura de metil), CH_3Cl, se utilizează în mașini de produs frig. Mai bun pentru acest scop este difluor-diclor-metanul, numit *freon,* CF_2Cl_2 (p.f. —30°).

Cloretanul (clorura de etil), $CH_3—CH_2Cl$, obținut din etanol și acid clorhidric în prezența clorurii de zinc, servește ca anestezic local în operații chirurgicale mai mici. Primul anestezic general, folosit în chirurgie, pentru prima oară în 1848, a fost *cloroformul,* $CHCl_3$. Abia după introducerea cloroformului chirurgia modernă a putut face progresele care se cunosc. În prezent cloroformul nu se mai utilizează, fiind înlocuit cu alte medicamente mai eficace și mai puțin toxice.

Mulți compuși halogenați servesc drept dizolvanți, în lucrări de laborator și în industrie. Mult utilizați sînt *clorura de metilen,* CH_2Cl_2 și *tetraclorura de carbon,* CCl_4. *Tetraclorura de carbon* nu arde și se utilizează în unele stingătoare pentru incendii.

Clorura de vinil, $CH_2{=}CHCl$, este un monomer important, fabricat în mari cantități. Polimerul macromolecular, *policlorura de vinil,* are numeroase utilizări în industrie și pentru producerea de obiecte de larg consum.

Unii compuși halogenați sînt insecticide foarte eficace. Printre acestea se numără *hexaclorciclohexanul* și *DDT*-ul.

Mulți alți compuși halogenați servesc ca intermediari, adică sînt transformați în alți compuși. Vom menționa aici *clorbenzenul*, C_6H_5Cl, care servește la fabricarea DDT-ului și a unor coloranți importanți.

Numeroși compuși halogenați sînt utilizați ca medicamente.

EXERCIȚII

1. *Cîte kg soluție de acid clorhidric 30% rezultă la fabricarea a 1 000 kg tetraclorură de carbon prin clorurarea metanului?*
2. *Ce volum de metan (măsurat la 0° și 1 atm) este necesar pentru fabricarea a 100 kg tetraclorură de carbon?*
3. *Analiza unui amestec de cloroform și tetraclorură de carbon arată un conținut de 90,05 clor. Care este compoziția amestecului* în *greutate și în moli?*
   (Indicație : *notînd cu* x *și* y *cantitățile* de $CHCl_3$ *respectiv* CCl_4, *se scrie un sistem de 2 ecuații cu două necunoscute, ținînd seama și de conținutul în clor al celor două componente.)*
4. *Se prepară compusul organo-magnezian din 10 g bromură de etil și se descompune apoi cu exces de apă:*
   a. *Ce hidrocarbură se obține?*
   b. *Ce volum ocupă această hidrocarbură la 0° și 1 atm?*
   c. *Ce volum de bioxid de carbon se obține la arderea hidrocarburii?*
5. *Ce compuși rezultă prin clorurarea* orto-*xilenului și* meta-*xilenului în următoarele condiții:*
   a. *cu 1 mol clor la întuneric în prezență de clorură ferică.*
   b. *cu 4 moli clor la lumină.*
6. *Scrieți formele compușilor ce se pot obține prin bromurarea la lumină a difenilmetanului.*

CAPITOLUL IX

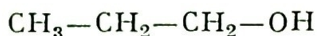
COMPUŞII HIDROXILICI ORGANICI (ALCOOLI ŞI FENOLI)

Combinațiile organice care conțin în moleculele lor grupe hidroxil, HO, se împart în două mari clase, *alcoolii* și *fenolii*. În alcooli, grupa HO este legată de o catenă saturată, de partea saturată a catenei unei alchene, sau de catena laterală a unei hidrocarburi aromatice. În fenoli, grupa HO este legată de un nucleu aromatic.

ALCOOLI

Nomenclatură. Clasificare. Numele alcoolilor se formează din numele hidrocarburilor corespunzătoare prin adăugarea terminației *ol*. Astfel primii termeni ai seriei omologe a alcoolilor derivînd de la alcani se numesc : *metanol*, CH_3OH, *etanol*, C_2H_5OH, *propanol*, C_3H_7OH etc. Mult utilizate sînt și unele numiri mai vechi. Astfel metanolul se mai numește și *alcool metilic*, etanolul *alcool etilic* etc.

Există doi propanoli izomeri :


$CH_3-CH_2-CH_2-OH$


$CH_3-CH-CH_3$

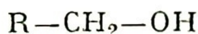

OH

Propanol-1
(Alcool propilic normal)

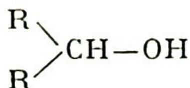
Propanol-2
(Alcool izopropilic)

Acești doi compuși diferă, după cum se vede, prin poziția grupei hidroxil în catena propanului. De aceea se numesc *izomeri de poziție*, spre a-i deosebi de *izomerii de catenă* (cum sînt butanul și izobutanul).

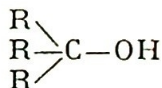
Alcoolii se clasifică după atomul de carbon de care este legată grupa hidroxil în *alcooli primari, alcoolii secundari și alcooli terțiari :*


$R-CH_2-OH$

Alcool primar

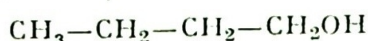


Alcool secundar



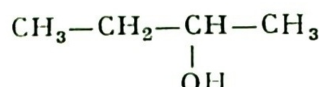
Alcool terțiar

Ca exemplu vom menționa cei patru alcooli izomeri care derivă de la butanul normal și de la izobutan :



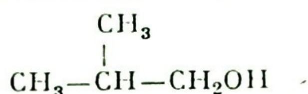
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$

Butanol-1 (primar)



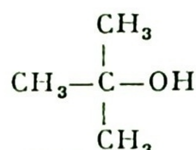
$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$

Butanol-2 (secundar)



$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$

2-Metilpropanol-1
(Alcool izobutilic)
(primar)

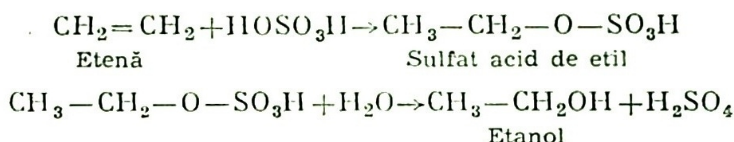


$CH_3-C(CH_3)_2-OH$

2-Metilpropanol-2
(Alcool butilic terțiar)
(terțiar)

Metode de preparare. 1. O metodă generală pentru obținerea alcoolilor este hidroliza derivaților halogenați (vezi pag. 84).

2. Se obțin alcooli din *alchene* prin adiția acidului sulfuric concentrat. Se formează întîi sulfați acizi de alchil, care apoi sînt hidrolizați cu apă :



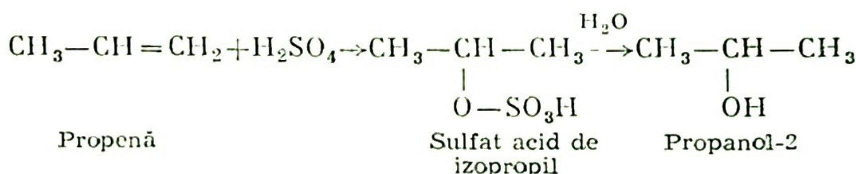
$$CH_2=CH_2+HOSO_3H \rightarrow CH_3-CH_2-O-SO_3H$$

Etenă — Sulfat acid de etil

$$CH_3-CH_2-O-SO_3H+H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH+H_2SO_4$$

Etanol

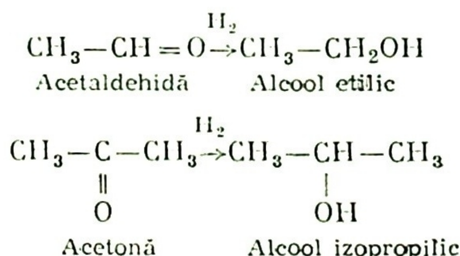
Pornind în mod similar de la propenă, se formează *propanol-2* (alcool izopropilic). Adiția acidului sulfuric la alchene are deci loc la fel ca a hidracizilor, în conformitate cu regula lui Markovnikov :



$$CH_3-CH=CH_2+H_2SO_4 \rightarrow CH_3-CH(O-SO_3H)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH(OH)-CH_3$$

Propenă — Sulfat acid de izopropil — Propanol-2

3. Din *aldehide* se obțin, prin hidrogenare, alcooli primari, iar din *cetone* se obțin alcooli secundari :



$$CH_3-CH=O \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_2OH$$

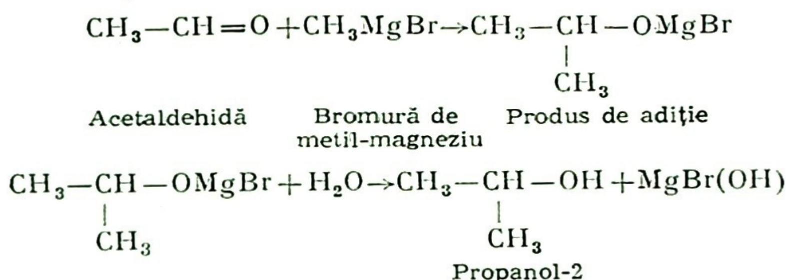
Acetaldehidă — Alcool etilic

$$CH_3-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH(OH)-CH_3$$

Acetonă — Alcool izopropilic

Hidrogenarea se poate efectua catalitic cu hidrogen molecular și un catalizator (Ni sau Pt), sau cu sodiu metalic și un alcool.

4. *Aldehidele* adiţionează *compuşi organo-magnezieni* la dubla legătură a grupei carbonil (grupa C=O). Produsul de adiţie ce ia naştere se descompune cu apă :



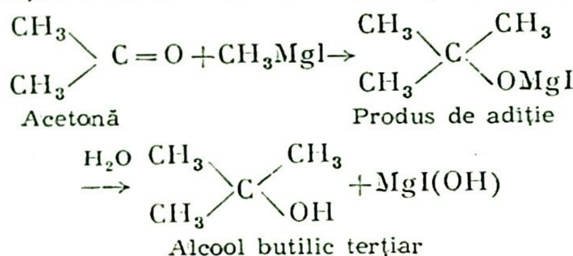
$$CH_3-CH=O+CH_3MgBr \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OMgBr$$

Acetaldehidă — Bromură de metil-magneziu — Produs de adiţie

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OMgBr+H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-OH+MgBr(OH)$$

Propanol-2

Cetonele reacţionează în mod asemănător, dînd alcooli terţiari :



$$(CH_3)_2C=O+CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_2C(CH_3)OMgI$$

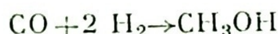
Acetonă — Produs de adiţie

$$\xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C(CH_3)OH + MgI(OH)$$

Alcool butilic terţiar

Trebuie să notăm că în acest tip de reacţie nu se transformă numai grupa funcţională, ci se modifică (mărindu-se) şi radicalul hidrocarbonat, prin realizarea unei noi legături carbon-carbon. În capitolul anterior am mai întîlnit două exemple de astfel de reacţii : sinteza nitrililor alifatici şi reacţia Friedel-Crafts. Reacţiile de acest fel sînt foarte importante deoarece permit obţinerea pe cale sintetică a unor substanţe cu molecule mari, folosind ca materie primă substanţe relativ simple, cu molecule mici.

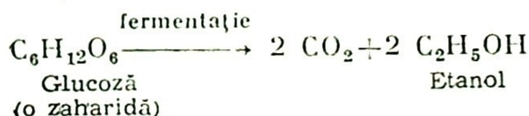
5. *Metanolul* se obţine industrial printr-o sinteză pornind de la oxid de carbon şi hidrogen. Amestecul celor două gaze *(gaz de sinteză,* obţinut din metan şi vapori de apă, la 850°, peste un catalizator de nichel) se trece peste un catalizator de oxid de zinc şi oxid de crom la 300—350° şi 250—300 atm :



$$CO+2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Acest procedeu este aplicat şi la noi în ţară la combinatul chimic din oraşul Victoria.

6. *Etanolul* se fabrică pe scară mare prin fermentaţia zaharidelor Termenul fermentaţie se utilizează pentru diferite procese biologice produse de microorganisme. Fermentaţia alcoolică este produsă de organismele microscopice din drojdia de bere *(Saccharomyces cerevisiae).* Reacţia decurge conform ecuaţiei chimice :



$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{fermentaţie}} 2\ CO_2+2\ C_2H_5OH$$

Glucoză (o zaharidă) — Etanol

Reacția de mai sus se petrece în zemurile dulci ale fructelor (struguri, prune, mere), care conțin glucoză. Pe calea aceasta se obține vinul, cidrul etc.

Microorganismele acționează cu ajutorul unor catalizatori, numiți *enzime*, pe care le produc. Fermentația alcoolică este deci *o reacție enzimatică*. Organismele vii produc un mare număr de enzime, pe care le folosesc pentru diferitele reacții care se petrec în celulele lor și care constituie însuși fenomenul vieții. Acea ramură a chimiei care studiază compoziția organismelor vii și reacțiile care se petrec în acestea se numește *biochimie*. Studiul enzimelor și al reacțiilor enzimatice constituie un capitol important al biochimiei.

Privitor la fermentația alcoolică vom mai menționa că *alcoolul industrial* se fabrică din cereale sau cartofi, care sînt mai bogate în *amidon*. Amidonul este un compus macromolecular natural, o polizaharidă. El trebuie întîi transformat într-o zaharidă simplă, care este apoi fermentată cu drojdie. Transformarea amidonului într-o zaharidă fermentabilă se realizează tot printr-o reacție enzimatică. Enzima respectivă se găsește în bobul de orz de curînd încolțit, numit *malț*. În mod similar se fabrică și berea.

Lichidul obținut prin transformarea amidonului într-o zaharidă simplă și fermentarea acesteia cu drojdie, conține maximum 18% alcool. Alcoolul pur se obține din acest lichid, prin distilare cu ajutorul unor coloane de distilare.

Proprietăți fizice. Alcoolii cu molecule mai mici decît C_{10} sînt aproape toți lichide, cu puncte de topire foarte scăzute. Punctele de fierbere ale primilor termeni din seria alcoolilor sînt indicate sub formulele ce urmează :

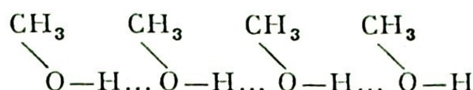
	CH_3OH	CH_3-CH_2OH	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	$CH_3-CH(OH)-CH_3$
	Metanol	Etanol	Propanol-1	Propanol-2
p.f.	65°	78°	97°	82°

Alcoolii au puncte de fierbere anormal de ridicate comparativ cu combinațiile cu structură similară ale altor elemente vecine în sistemul periodic. Se redau aici punctele de fierbere ale cîtorva combinații care conțin grupa metil. Metanolul are punctul de fierbere cel mai înalt :

Compus :	CH_3-CH_3	CH_3-NH_2	CH_3-OH	CH_3-Cl	CH_3-Br
p.f.	—88°	—7°	+65°	—24°	+4°

Alcoolii pot fi considerați ca derivați ai apei, în care un atom de hidrogen este înlocuit cu o grupă alchil. După cum se știe, apa are un punct de fierbere mult mai înalt decît hidrurile elementelor vecine din sistemul periodic (NH_3, HF, HCl, H_2S etc.). Cauza punctelor de fierbere ridicate ale alcoolilor este aceeași ca și în cazul apei : asocierea moleculelor prin *legă-*

turi cu hidrogen. În alcoolii lichizi și solizi, mai multe molecule sînt unite prin legături slabe care se desfac și se refac necontenit :



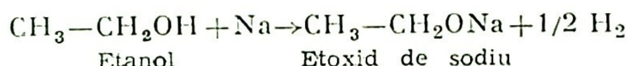
$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \diagdown & & \diagdown & & \diagdown & & \diagdown \\ O-H\ldots & & O-H\ldots & & O-H\ldots & & O-H \end{matrix}$$

Legăturile de hidrogen sînt datorite unei atracții electrostatice între nucleul (pozitiv) al hidrogenului și electronii neparticipanți ai oxigenului.

Alcoolii inferiori, cum sînt cei patru formulați mai sus, se amestecă cu apa în orice proporție. Alcooli cu patru sau mai mulți atomi de carbon în moleculă sînt numai parțial solubili în apă. Solubilitatea în apă a alcoolilor, o proprietate prin care aceștia se deosebesc de hidrocarburi și de compușii halogenați, se datorește stabilirii de legături de hidrogen între grupele HO ale alcoolilor și ale apei.

Etanolul nu poate fi complet separat de apă prin distilare. În multe reacții nu se poate utiliza decît etanol anhidru, adică fără apă (numit și alcool absolut). Acesta se obține prin încălzirea alcoolului pur industrial (de 95%) cu oxid de calciu (var nestins, CaO). Oxidul de calciu reacționează numai cu apa dînd hidroxid de calciu ($Ca(OH)_2$). Alcoolul absolut se distilă de pe hidroxidul format.

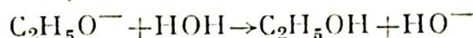
Proprietăți chimice. 1. *Alcoxizi (alcoolați).* Metalele alcaline se dizolvă în alcooli, la fel ca în apă dar mai puțin violent, și dau alcoxizi (alcoolați) :



$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3-CH_2OH} + Na \rightarrow \underset{\text{Etoxid de sodiu}}{CH_3-CH_2ONa} + 1/2\ H_2$$

EXPERIENȚĂ. *Etoxid de sodiu.* O bucată mică de sodiu metalic se curăță cu ajutorul unui cuțit de stratul de oxid de la suprafață, se usucă cu o hîrtie de filtru uscată de petrolul în care este conservat, apoi se taie în bucățele sau cuburi cu latura de circa 5 mm. (*Atenție !* Sodiul metalic reacționează violent cu apa. Contactul cu apa trebuie deci evitat. Resturile de sodiu metalic se depozitează într-un borcan cu petrol.) Bucățelele de sodiu sînt aruncate într-un balon rotund de 100 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, în care se găsesc 25—50 ml etanol. Sodiul se dizolvă energic cu degajare de hidrogen. Se obține o soluție de *etoxid de sodiu* în alcool.

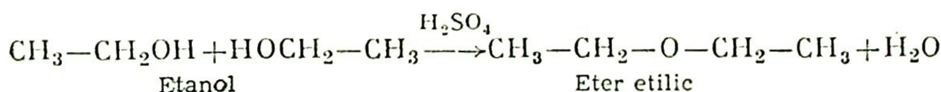
Alcoxizii metalelor alcaline sînt ionizați ca și hidroxizii alcalini (de ex. $C_2H_5O^-Na^+$). *Ionul alcoxil este o bază mai puternică decît ionul hidroxil.* În prezența apei se produce hidroliză :



$$C_2H_5O^- + HOH \rightarrow C_2H_5OH + HO^-$$

Soluțiile de alcoxizi se utilizează ca baze în multe reacții. Firește, alcoolii din care se prepară trebuie să fie anhidri.

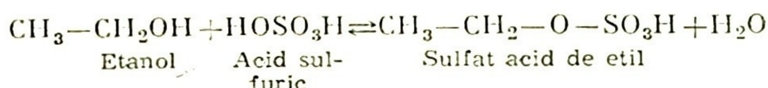
2. *Eterii* sînt derivați ai alcoolilor proveniți din două molecule de alcool, prin pierderea unei molecule de apă. Reacția se produce la încălzirea alcoolilor cu cantități mici de acid sulfuric, de ex. :



$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3-CH_2OH} + HOCH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{Eter etilic}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3} + H_2O$$

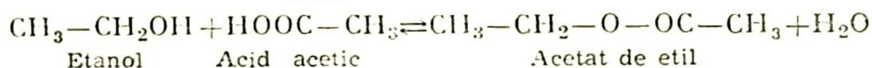
Eterul etilic, $C_2H_5—O—C_2H_5$, este un lichid incolor, foarte volatil (p.f. 35°C) și inflamabil. El dizolvă foarte bine numeroase substanțe organice și de aceea este mult utilizat ca solvent.

3. Alcoolii reacționează reversibil cu acizii organici și anorganici, cel mai bine în cataliză de acid tare, dînd combinații numite *esteri*:



$$CH_3-CH_2OH + HOSO_3H \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-SO_3H + H_2O$$

Etanol — Acid sulfuric — Sulfat acid de etil



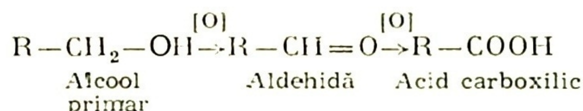
$$CH_3-CH_2OH + HOOC-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-OC-CH_3 + H_2O$$

Etanol — Acid acetic — Acetat de etil

4. Alcoolii elimină apă, la încălzire cu acizi tari, dînd alchene (vezi pag. 32).

5. Prin încălzire cu hidracizii halogenilor, alcoolii se transformă în compuși halogenați (vezi pag. 83).

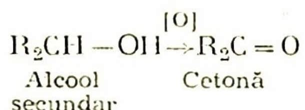
6. *Oxidarea alcoolilor*. Prin oxidare cu bicromat de potasiu în soluție apoasă acidulată cu acid sulfuric alcolii *primari* dau *aldehide*; oxidarea mai energică, cu permanganat de potasiu, duce la *acizi carboxilici*:



$$R-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} R-CH=O \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

Alcool primar — Aldehidă — Acid carboxilic

Oxidarea alcoolilor *secundari* duce la *cetone*:



$$R_2CH-OH \xrightarrow{[O]} R_2C=O$$

Alcool secundar — Cetonă

Alcoolii terțiari sînt rezistenți față de acești agenți oxidanți.

Alcooli mai importanți. *Metanolul (alcoolul metilic)*, CH_3OH, se fabrică astăzi numai pe cale sintetică, din oxid de carbon și hidrogen, la temperatură și presiune înaltă, după cum s-a arătat mai sus. Înainte se obțineau cantități mici de metanol ca produs secundar la distilarea uscată a deșeurilor de lemn, dar procedeul acesta și-a pierdut din importanță o dată cu împuținarea lemnului.

Metanolul servește în mari cantități la fabricarea formaldehidei, prin oxidare catalitică. Formaldehida, la rîndul ei, servește la fabricarea unei rășini sintetice, *bachelita*. Metanolul are numeroase alte utilizări în industria chimică, fiind principalul reactiv prin care se introduce, direct sau indirect, grupa metil în diferiți compuși (agent de metilare).

Băut sau inspirat sub formă de vapori, metanolul este foarte toxic, producînd orbire și, în cantități mai mari, moarte.

Etanolul (alcoolul etilic), $CH_3—CH_2OH$, se obține industrial, așa cum s-a arătat mai sus, prin fermentație, sau din etenă prin dizolvare în acid sulfuric și hidroliza sulfatului acid de etil obținut.

Etanolul se folosește drept dizolvant, în industria chimică și farmaceutică, și ca materie primă pentru obținerea eterului etilic și a esterilor, prin combinare cu diferiți acizi. Mari cantități de etanol se consumă sub formă de băuturi alcoolice. Acestea sînt fie rezultatul direct al fermentației alcoolice, în care caz tăria lor nu trece de 15% etanol în volume, fie se obțin din asemenea lichide fermentate prin distilare (rachiu, țuică, coniac); conținutul acestor distilate variază între 30—50% etanol, în volume.

În industria petrochimică se obțin, din alchene, prin adiție de acid sulfuric și hidroliză, alcooli secundari ca: *propanolul*-2 (alcolul izopropilic) și *butanolul*-2 (alcoolul butilic secundar). Pe aceeași cale se obține 2-*metil-propanolul*-2 (alcoolul butilic terțiar) prin adiția apei la izobutenă, în prezența acidului sulfuric.

Ciclohexanolul, $C_6H_{11}OH$, se obține prin hidrogenarea catalitică a fenolului (reacție comparabilă cu hidrogenarea catalitică a benzenului), sau prin oxidarea ciclohexanului cu aer. Prin dehidrogenare dă *ciclohexanonă*, care servește ca materie primă în industria fibrelor sintetice.

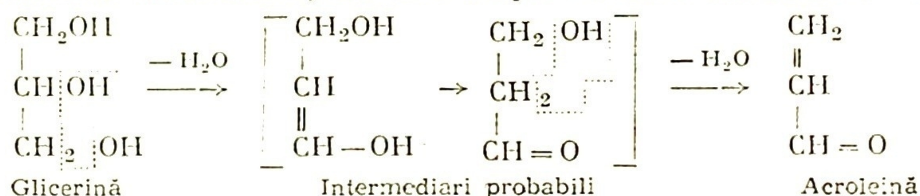
Dioli. Trioli. Compușii hidroxilici organici conținînd două grupe hidroxil în moleculă se numesc *dioli* sau *glicoli*, cei cu trei grupe hidroxil se numesc *trioli*, cei cu patru grupe hidroxil *tetroli* etc.

Cel mai simplu diol este 1,2-*etandiolul*, numit și *glicol* sau *etilenglicol*. Glicolul este un lichid vîscos, cu gust dulce, miscibil cu apa în orice proporție. În amestec cu apa el servește ca lichid pentru radiatoarele automobilelor, căci aceste amestecuri nu îngheață la temperaturi joase. Etilenglicolul este utilizat de asemenea pentru fabricarea unor fibre artificiale.

Glicerina (1,2,3-*propantriolul*) este o componentă a grăsimilor și ca atare se găsește în mari cantități în natură. Grăsimile sînt esterii unor acizi carboxilici superiori, cu glicerină.

Glicerina se obține din grăsimi prin hidroliză. Ea este fabricată însă și sintetic, pornindu-se de la propena din gazele de cracare.

Glicerina este, ca și glicolul, un lichid vîscos, cu gust dulce, care se amestecă cu apa în orice proporție. Încălzită cu acid sulfuric concentrat, se transformă în *acroleină*, cea mai simplă aldehidă nesaturată:

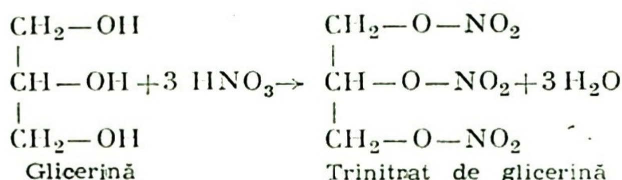


Glicerină — Intermediari probabili — Acroleină

Glicerina este utilizată în cosmetică și, în cantități mari, în industria explozivilor. Din glicerină se fabrică de asemenea rășini folosite la obținerea de lacuri și vopsele.

Trinitratul de glicerină, numit incorect și *nitroglicerină*, este esterul glicerinei cu acid azotic. (Nitro-derivații conțin o grupă NO_2 legată de carbon, nu de oxigen.).

Esterificarea glicerinei se face cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric :



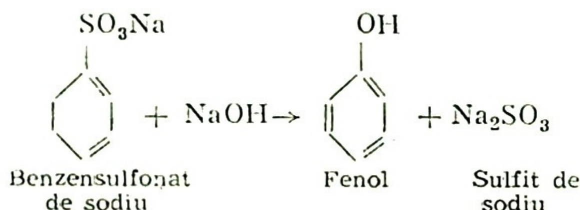
Trinitratul de glicerină este un lichid (p. t. 11°), care explodează uneori spontan. De aceea poate fi utilizat ca exploziv numai amestecat cu alte substanțe sau îmbibat într-o substanță poroasă, de ex. în silicatul natural numit kieselgur. Explozivii astfel preparați, numiți *dinamite*, explodează numai prin inițiere cu o capsă de fulminat de mercur.

Explozia trinitratului de glicerină este de fapt o ardere internă a moleculei, căci grupele NO_2 conțin destul oxigen pentru a oxida atomii de carbon și hidrogen din moleculă. La explozia trinitratului de glicerină se formează numai gaze, anume CO_2, CO, N_2 și H_2O. Aceste gaze au în primul moment o temperatură foarte ridicată, de aproape 3000°. Efectul mecanic al exploziei este datorită măririi enorme de volum provocată de formarea acestor gaze calde într-un timp extrem de scurt.

FENOLI

Fenolii sînt derivații hidroxilici ai hidrocarburilor aromatice. Se disting *fenoli monohidroxilici* și *fenoli polihidroxilici*.

Metode de preparare. *1. Topirea alcalină.* Prin introducerea sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici aromatici, în hidroxid de sodiu topit în cazane mari de fontă, se obțin fenoli :

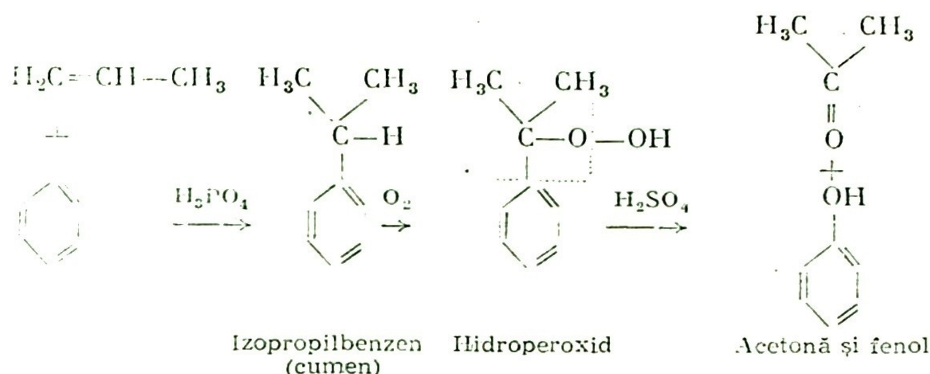


Pentru obținerea fenolului propriu-zis, metoda aceasta este pe cale de a fi înlocuită cu cea descrisă mai departe. Ea este însă încă mult utilizată pentru obținerea unor fenoli superiori.

Acizii sulfonici se obțin din compuși aromatici și acid sulfuric. Reacția aceasta este numită *sulfonare*. (Ecuația reacției de sulfonare a benzenului a fost prezentată mai înainte, la pag. 59).

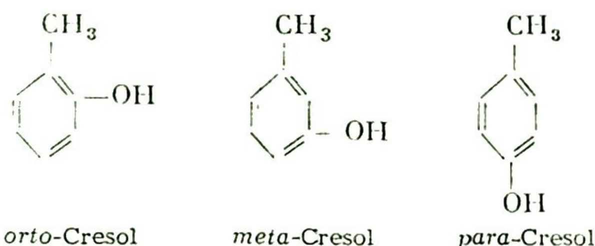
2. Obținerea fenolului din izopropilbenzen. Izopropilbenzenul (cumenul) este o hidrocarbură, care se obține din benzen și propenă, în prezența acidului fosforic drept catalizator.

Izopropilbenzenul reacţionează cu oxigenul dînd un *hidroperoxid.* Acesta trece, sub acţiunea catalitică a acidului sulfuric diluat, în *fenol* şi *acetonă :*



În ţara noastră se fabrică fenol prin procedeul pornind de la izopropil-benzen, în combinatul de cauciuc sintetic din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

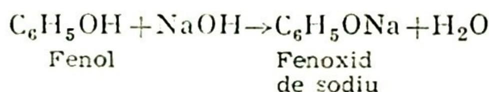
3. În *gudroanele de cocserie* se găseşte puţin fenol, alături de cei trei metilfenoli numiţi *cresoli :*



Proprietăţi fizice. *Fenolul,* C_6H_5OH, formează cristale albe cu p.t. 43° şi p.f. 183°. Prin conservare îndelungată la aer suferă o uşoară oxidare, depunînd un lichid roşu (care conţine şi apă).

În apă fenolii nu sînt decît puţin solubili (3—4%). În dizolvanţii organici, ca etanolul, eterul etilic, clorura de metilen şi benzenul, sînt uşor solubili.

Proprietăţi chimice. 1. *Aciditatea fenolilor.* Spre deosebire de alcooli, care sînt acizi foarte slabi (nu reacţionează decît cu sodiu metalic), fenolii se dizolvă în soluţii apoase diluate de hidroxid de sodiu. Aceste soluţii conţin *fenoxizi :*

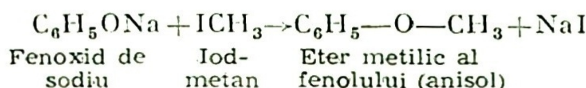


Aciditatea mai mare a fenolilor (comparativ cu a alcoolilor) se datoreşte influenţei directe a grupei fenil, C_6H_5, asupra grupei hidroxil : grupa

fenil atrage electronii atomului de oxigen ; acest atom leagă mai slab protonul. deci îl cedează mai ușor unei baze. Comparați cu acizii carboxilici. fenolii sînt totuși acizi slabi. Acidul acetic, de ex., precipită fenolul liber din soluția de fenoxid de sodiu. Chiar acidul carbonic este un acid mai tare decît fenolul (vezi experiența de mai jos).

EXPERIENȚĂ. Într-o soluție preparată din 1 g hidroxid de sodiu în 5 ml apă se dizolvă circa 1 g fenol. În soluția limpede astfel obținută se barbotează bioxid de carbon (produs cu ajutorul unui aparat Kipp) ; soluția se tulbură, apoi se depune un strat uleios de fenol.

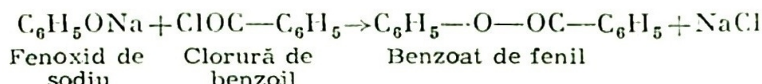
2. *Derivații grupei HO. Eterii fenolilor* se obțin prin tratarea fenoxizilor alcalini cu compuși halogenați reactivi :



$$C_6H_5ONa + ICH_3 \rightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$

Fenoxid de sodiu | Iod-metan | Eter metilic al fenolului (anisol)

Esterii fenolilor se obțin în reacția dintre fenoxizii alcalini și cloruri acide :

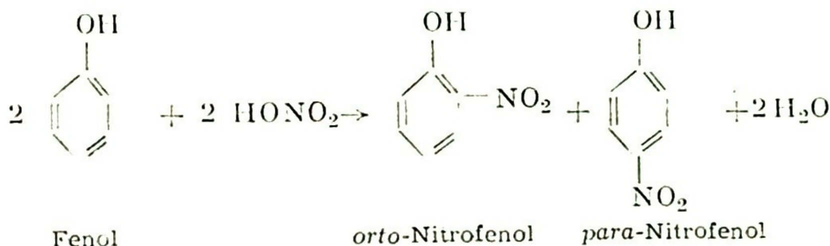


$$C_6H_5ONa + ClOC—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—O—OC—C_6H_5 + NaCl$$

Fenoxid de sodiu | Clorură de benzoil | Benzoat de fenil

Clorurile acide sînt derivați ai acizilor carboxilici în care grupa HO a carboxilului este înlocuită cu clor. De la acidul acetic, CH_3—COOH, derivă *clorura de acetil*, CH_3—COCl ; de la acidul benzoic, C_6H_5—COOH, derivă *clorura de benzoil*, C_6H_5—COCl.

3. *Reacții de substituție la nucleu.* Nucleul aromatic din fenoli ia parte la reacții de substituție asemănătoare cu ale benzenului (halogenare, nitrare, sulfonare, reacție Friedel-Crafts etc.). Reacțiile acestea au loc mult mai ușor (la temperatură mai joasă, cu reactanți mai diluați), decît reacțiile similare ale benzenului și ale toluenului. Astfel fenolul poate fi nitrat cu acid azotic diluat (în timp ce benzenul necesită un amestec de acid azotic și acid sulfuric). Grupa HO fiind un substituent de ordinul I, al doilea substituent intră în poziția *orto* sau *para* față de hidroxil :



Fenol | *orto*-Nitrofenol | *para*-Nitrofenol

Cei doi nitrofenoli sînt ușor de separat prin distilare cu vapori de apă.

Distilarea cu vapori de apă. Multe substanțe care au, la presiunea atmosferică normală, puncte de fierbere mult mai înalte decît 100°, și care deci nu distilă la această temperatură, trec însă în stare de vapori (care firește pot fi apoi condensați prin răcire) cînd se trece prin ele un curent de vapori de apă (vezi fig. 21).

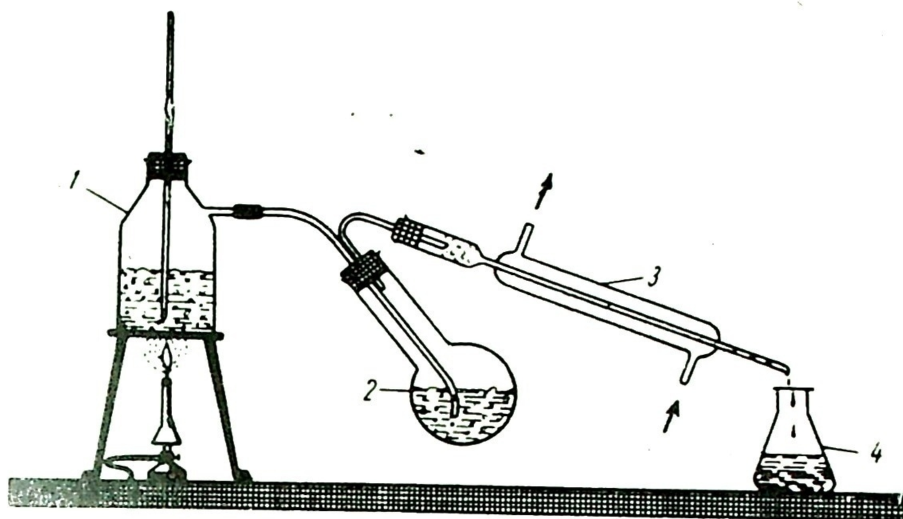


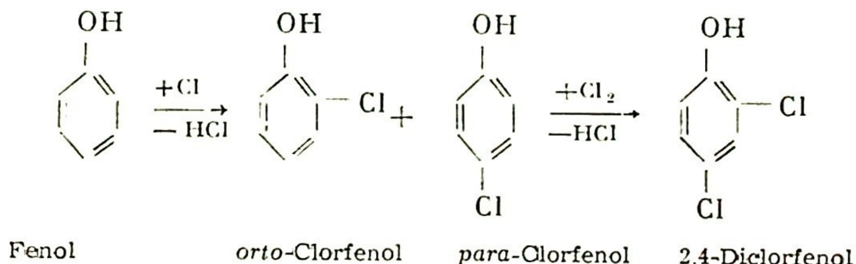
Fig. 21. Instalație de laborator pentru distilarea cu vapori de apă :
1 — recipient metalic pentru generarea vaporilor de apă ; 2 — balon de distilare ; 3 — refrigerent cu apă ; 4 — vas de colectare.

Fenomenul fizic al distilării (uneori se spune „antrenare") cu vapori de apă se explică după cum urmează. Fiecare substanță degajă vapori în cantitate mai mare sau mai mică. Între substanța (lichidă sau solidă) și vaporii ei se stabilește un echilibru fizic. După scurtă vreme (într-un spațiu închis) evaporarea încetează. Cantitatea de vapori degajată de substanță se măsoară prin presiunea vaporilor ei (eventual prin presiunea parțială a vaporilor dacă sînt de față și alte gaze, de exemplu aer).

Fiecare substanță dezvoltă prin urmare o anumită *presiune de vapori*, proprie a sa, independentă de presiunea celorlalte gaze prezente. Presiunea de vapori a unei substanțe variază cu temperatura și anume ea crește cînd temperatura crește. Apa, de ex., are la 25° o presiune de vapori de 24 mm Hg, iar la 50° de 92 mm Hg. La 100°, presiunea de vapori a apei este de 760 mm Hg.

orto-Nitrofenolul are, la 100°, o presiune de vapori joasă, de circa 20 mm. El nu poate deci distila (adică fierbe) la această temperatură. Dacă se trec însă, prin această substanță, vapori de apă de 100°, aceștia îndepărtează vaporii substanței din imediata ei vecinătate. Substanța dezvoltă alți vapori pentru a restabili echilibrul astfel tulburat. Cu timpul toată substanța este antrenată de vaporii de apă.

Dacă se introduce clor în fenol topit se obține un amestec de *orto*- și *para*-clorfenol. Cu mai mult clor se formează 2,4-diclorfenol :



EXPERIENŢA. *Bromurarea fenolului.* Într-o soluţie de fenoxid de sodiu (v. experienţa de la p. 96) se adaugă apă de brom (preparată ca la experienţa p. 34). Apare un precipitat alb insolubil de 2.4.6-*tribromfenol*.

4. *Reacţia de culoare cu clorură ferică.* Cu o soluţie proaspătă (încă nehidrolizată) de $FeCl_3$, fenolii în soluţie apoasă sau alcoolică dau coloraţii roşii-violete intense.

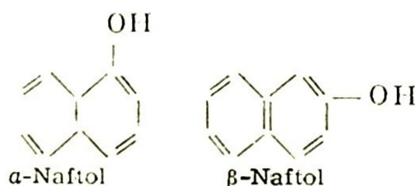
Întrebuinţarea fenolilor. Fenolul, C_6H_5OH, este utilizat în mari cantităţi pentru fabricarea unei răşini sintetice numită *bachelită*. (Aceasta se obţine prin combinarea fenolului cu formaldehidă.) O altă utilizare este prepararea *ciclohexanonei* prin hidrogenarea catalitică a fenolului. Ciclohexanona, la rîndul ei, serveşte la fabricarea de fibre sintetice (fibra *relon*).

Fenolul este un dezinfectant extern. În acelaşi scop mai sînt utilizaţi cresolii, de obicei sub forma unei emulsii într-o soluţie de săpun.

Fenolii mai servesc apoi ca materii prime pentru numeroşi alţi produşi, în special coloranţi şi medicamente.

2,4-Diclorfenolul, a cărui obţinere a fost descrisă mai sus, serveşte la fabricarea unui erbicid important numit 2,4-D. (Erbicidele sînt substanţe care distrug buruienile, lăsînd plantele utile, în special griul şi porumbul, nevătămate.)

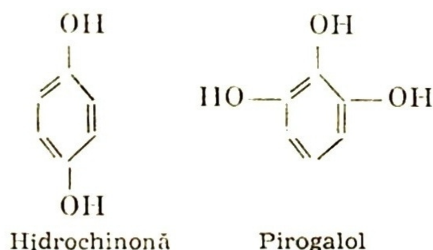
Naftoli. Fenolii cu scheletul naftalinei se numesc *naftoli*. De la naftalina nesubstituită pot deriva doi naftoli : α-naftolul şi β-naftolul. Aceştia se obţin prin metoda topirii alcaline, din acizii sulfonici corespunzători.



α-Naftol β-Naftol

Naftolii au numeroase aplicaţii în industria coloranţilor.

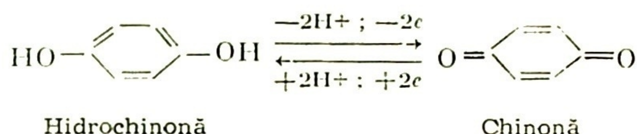
Polifenoli (fenoli polihidroxilici). Aceştia sînt compuşi aromatici care conţin două sau mai multe grupe hidroxil legate de nucleul aromatic. Redăm aici formula unui difenol şi a unui trifenol :



Hidrochinonă Pirogalol

Polifenolii sînt substanțe incolore, cristalizate, ușor solubile în apă ; se oxidează mult mai ușor decît fenolii monohidroxilici, sînt deci *agenți reducători*. Pe această proprietate se bazează utilizarea polifenolilor, de ex. a *hidrochinonei*, ca revelatori fotografici (în soluție slab alcalină). *Pirogalolul* se oxidează chiar atît de ușor, încît soluția sa apoasă conținînd hidroxid de sodiu absoarbe cantitativ oxigenul din aer sau din alte gaze. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea soluției bazice de pirogalol în analiza gazelor.

Hidrochinona dă prin oxidare *chinonă*. Procesul este reversibil, chinona dînd prin reducere hidrochinonă :



Hidrochinonă Chinonă

Oxidarea hidrochinonei constă în pierderea a doi electroni și doi protoni ; primii sînt cedați oxidantului, ultimii unei baze din soluție. La reducere au loc aceleași reacții în sens invers.

EXPERIENȚA. *Prepararea chinonei din hidrochinonă.* Într-un pahar se dizolvă 2 g hidrochinonă în 40 ml apă, la 50°, se adaugă 3 ml acid sulfuric conc., apoi se răcește la 20°. Separat se prepară o soluție de 5 g bicromat de sodiu în 6 ml apă. Peste soluția de hidrochinonă se picură, cu răcire (temperatura să nu depășească 30°), atîta soluție de bicromat pînă ce precipitatul brun, format inițial, se deschide la culoare, devenind galben. (Această schimbare se observă numai la cristalele de pe marginea paharului ; soluția este verde închis.) Se răcește la 10°, cristalele formate se filtrează și se spală pe filtru cu apă rece. Se obține *chinonă* brută, galbenă-verzuie, care se poate purifica prin distilare cu vapori de apă, rezultînd astfel circa 1 g chinonă pură, p.t. 116°.

EXERCIȚII

1. *Scrieți structurile alcoolilor corespunzînd formulei moleculare* $C_5H_{12}O$.
2. *Cum se poate prepara alcool n-propilic din alcool etilic ? Scrieți succesiunea de reacții.*
3. *Se prepară metanol din 10 000 l (măsurați la 0°C și 1* atm) *gaz de sinteză.*
   a. *Ce volum ocupă gazul la 300° și 300* atm ?
   b. *Ce cantitate de metanol rezultă ?*
4. *Eterul etilic fierbe la 35°, în timp ce alcoolul etilic, cu moleculă mai mică, fierbe la 78°. Cum se explică această aparentă anomalie ?*

5. *Scrieți reacțiile prin care se pot obține următorii alcooli, folosind metodele cunoscute :*
   a. $C_6H_5—CH_2OH$ *pornind de la toluen ;*
   b. $C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5$ *pornind de la benzen și toluen ;*
   c. $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—CH_3$ *pornind de la 1-clorpentan.*
6. *Cum se explică faptul că în soluție apoasă ionul* $C_6H_5O^-$ *poate exista, în timp ce ionul* $C_2H_5O^-$ *nu există ?*
7. *Cum se poate separa* β *-naftol pur din amestecul său cu naftalină ?*
8. *Scrieți reacțiile chimice ce se produc la tratarea cu exces de brom a soluției de fenoxid de sodiu, în prezență de hidroxid de sodiu.*
9. *Dintr-un amestec de acid benzoic și fenol, cum se pot obține cele două componente în stare pură ?*
10. *Prin ce reacție cunoscută se pot îndepărta urmele de ciclohexanol din ciclohexenă ?*

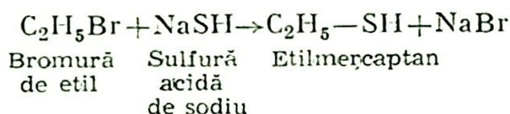
CAPITOLUL X

COMPUŞII ORGANICI CU SULF

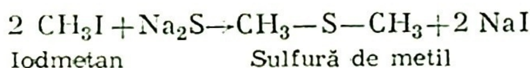
Compuşii organici care conţin sulful derivă formal din combinaţiile anorganice ale acestui element, prin înlocuirea unor atomi de hidrogen sau unor grupe hidroxil cu radicali de hidrocarburi. De la hidrogenul sulfurat derivă *tiolii*, R—SH şi *tioeterii* R—S—R ; de la acidul sulfuric derivă *acizii sulfonici*, R—SO_3H *şi sulfonele* R—SO_2—R.

TIOLI (MERCAPTANI)

Înlocuirea unui atom de hidrogen din hidrogenul sulfurat cu un radical organic duce la *tioli*, numiţi şi *mercaptani*. Tiolii se obţin în reacţiile compuşilor halogenaţi reactivi cu o sulfură acidă (hidrosulfură de sodiu) :



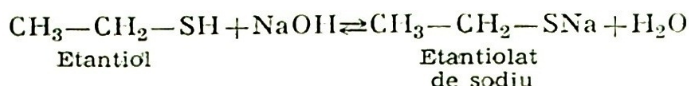
Cu sulfură (neutră) de sodiu se obţin *tioeteri*, numiţi şi *sulfuri* :



Se ştie că hidrogenul sulfurat are un punct de fierbere mult mai scăzut decît apa, deoarece moleculele sale nu sînt asociate prin legături de hidrogen. Tiolii fierb, în mod similar, la temperaturi mult mai joase decît alcoolii corespunzători. Vom menţiona ca exemple primii doi termeni ai seriei omologe a tiolilor (compară cu punctele de fierbere ale alcoolilor pag. 90).



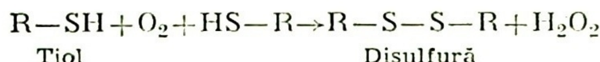
Așa precum hidrogenul sulfurat este un acid mai tare decît apa, și tiolii sînt acizi mai tari decît alcoolii (fiind totuși socotiți printre acizii slabi). Tiolii dau cu soluții apoase de hidroxizi alcalini, *tiolați :*



$$CH_3-CH_2-SH+NaOH \rightleftharpoons CH_3-CH_2-SNa+H_2O$$

Etantiol — Etantiolat de sodiu

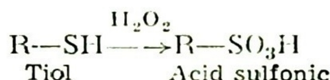
Ca și hidrogenul sulfurat, tiolii se oxidează ușor. Cu oxigenul din aer, tiolii dau *disulfuri :*



$$R-SH+O_2+HS-R \rightarrow R-S-S-R+H_2O_2$$

Tiol — Disulfură

Oxidați mai energic, de ex. cu apă oxigenată, tiolii dau *acizi sulfonici :*



$$R-SH \xrightarrow{H_2O_2} R-SO_3H$$

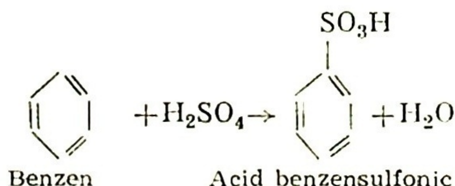
Tiol — Acid sulfonic

Tiolii au un miros extrem de neplăcut, perceptibil chiar în diluții foarte mari. Cantități mici de tioli adăugate gazelor combustibile (inodore sau numai slab mirositoare) permit descompunerea scăpărilor accidentale a acestor gaze din conducte sau butelii.

Diclordietil-sulfura sau *iperita* $(ClCH_2-CH_2)_2S$, un lichid uleios, a fost folosit în primul război mondial ca „gaz de luptă". În contact cu pielea produce arsuri (vezicații) grave, care se vindecă foarte încet.

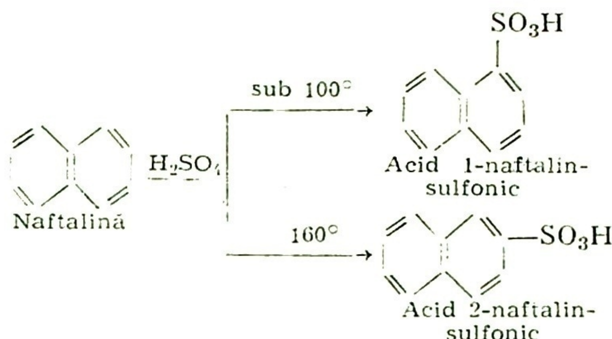
ACIZI SULFONICI

Sînt importanți în special acizii sulfonici aromatici care se obțin prin reacția directă a hidrocarburilor (și a altor combinații aromatice) cu acidul sulfuric. Reacția aceasta se numește *sulfonare*. Benzenul dă prin sulfonare *acidul benzensulfonic :*



Cu acid sulfuric fumans (oleum) la cald se poate introduce o a doua grupă sulfonică în moleculă. Aceasta intră în poziția *meta* față de prima (grupa sulfonică fiind un substituent de ordinul II).

Sulfonarea naftalinei conduce, la temperatură joasă, la acidul 1-naftalinsulfonic ; la temperatură ridicată se formează acidul 2-naftalinsulfonic :



Proprietăți. Acizii sulfonici sînt substanțe cristalizate (cu apă de cristalizare), foarte ușor solubile în apă, insolubile în dizolvanți organici. De obicei acizii sulfonici nu se izolează ca atare, ci se obțin sărurile lor, de asemenea cristalizate. Toate sărurile acizilor sulfonici sînt ușor solubili în apă (chiar cele de calciu, bariu și plumb ; se știe că sulfații acestor metale sînt greu solubili sau insolubili în apă).

Solubilitatea în apă, atît a acizilor liberi cît și a sărurilor acizilor sulfonici, este de mare folos practic. Unele substanțe, în special mulți coloranți, se utilizează în soluție apoasă și deci este necesar ca ei să fie solubili în apă. Solubilizarea acestor coloranți se obține prin introducerea de grupe sulfonice în moleculă. Prin această introducere de grupe sulfonice, nuanța coloranților nu se schimbă apreciabil.

Printre reacțiile acizilor sulfonici aromatici vom aminti topirea alcalină, care duce la fenoli (p. 94). Prin topirea alcalină a acidului 1-naftalinsulfonic (ca sare de sodiu) se obține α-naftolul ; în mod similar, din acidul 2-naftalinsulfonic se obține -naftolul.

De la acizii sulfonici derivă o clasă importantă de compuși, numiți *sulfonamide* sau *sulfamide*, care vor fi tratați mai departe.

EXERCIȚII

1. *Scrieți reacția pentru prepararea sulfurii de etil-n-propil* ($n\text{-}C_3H_7—S—C_2H_5$).
2. *Cum se poate separa din amestec un alcool superior (insolubil în apă) de un tiol ?*
3. *Se sulfonează benzenul în condiții energice cu exces de acid sulfonic și se supune topirii alcaline sarea de sodiu a acidului sulfonic obținut. Scrieți reacțiile care au loc.*
4. *O soluție apoasă conținînd 1,04 g de acid sulfonic aromatic se neutralizează cu 5 ml soluție de 1 molară de hidroxid de sodiu. Să se calculeze masa moleculară a acidului sulfonic, știind că el conține o singură grupă sulfonică.*

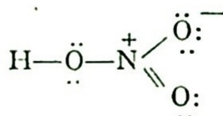
CAPITOLUL XI

COMPUȘII ORGANICI CU AZOT

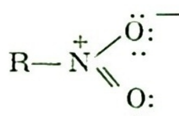
Compușii organici conținînd azot în moleculă sînt mai numeroși și mai variați decît compușii organici ai oxigenului. Unii se găsesc în natură și au o mare însemnătate biologică, mulți alții au fost obținuți sintetic. Un rol important joacă acele combinații azotate cu grupe funcționale compuse din doi sau trei atomi de azot.

NITRO-DERIVAȚI

Structura grupei nitro. Compușii care conțin *grupa nitro*, NO_2, pot fi considerați ca derivați ai acidului azotic, în care un hidroxil este înlocuit cu un radical organic :

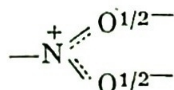


Acid azotic



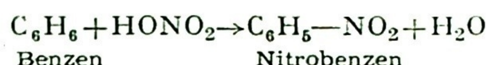
Nitro-derivat

Formulele scrise mai sus pentru acidul azotic și pentru nitro-derivat nu corespund întru totul structurii reale a grupei nitro. Conform acestor formule, cele două legături azot-oxigen ar trebui să fie inegale, legăturile duble fiind mai scurte decît cele simple. În realitate, măsurători făcute prin diferite metode au arătat că distanțele azot-oxigen sînt egale. Așadar, cei doi atomi de oxigen sînt legați de azot în același mod. una din perechile de electroni ale dublei legături fiind egal repartizată între ei. Structura reală a grupei nitro este mai corect formulată după cum urmează :



Metode de preparare. 1. *Nitrarea directă a compușilor aromatici.* Prin tratarea hidrocarburilor aromatice, cum sînt benzenul, toluenul, nafta-

lina etc. cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric (amestec nitrant), se obțin nitro-derivați aromatici :



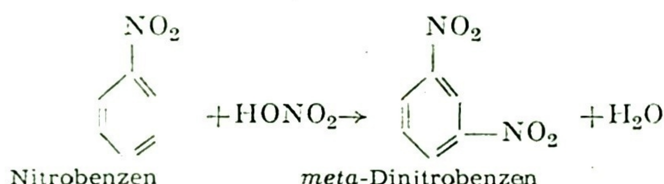
$$C_6H_6+HONO_2 \rightarrow C_6H_5—NO_2+H_2O$$

Benzen Nitrobenzen

Reacția aceasta este numită *nitrare*. Acidul sulfuric nu ia parte, aparent, la reacție, dar prezența sa este necesară.

EXPERIENȚĂ. *Nitrobenzenul.* Se prepară un amestec nitrant din 2 ml acid sulfuric conc. și 1 ml acid azotic conc. ($d=1,4$). Peste 1 ml benzen conținut într-o eprubetă se picură cu grijă, agitînd continuu, amestecul nitrant. (*Atenție!* Nu se toarnă benzenul în amestecul nitrant.) Dacă în timpul reacției de nitrare benzenul începe să fiarbă, se răcește eprubeta timp scurt cu apă. După adăugarea întregii cantități de amestec nitrant, se agită eprubeta încă 5 min., apoi se încălzește, tot cu agitare, pe baia de apă 5 min. Conținutul eprubetei se toarnă peste 100 ml apă rece. La fundul vasului se separă un ulei care se spală de cîteva ori, prin decantare, cu apă. Reziduul uleios este *nitrobenzen* cu miros caracteristic de migdale amare.

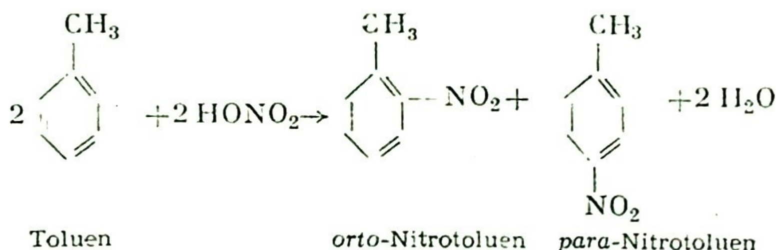
Nitrînd nitrobenzenul în condiții mai energice decît cele folosite la benzen (acizi mai concentrați, temperatură mai ridicată) se introduce o a doua grupă nitro în moleculă. Aceasta intră în poziția *meta* față de prima (grupa nitro fiind un substituent de ordinul II) :



Nitrobenzen *meta*-Dinitrobenzen

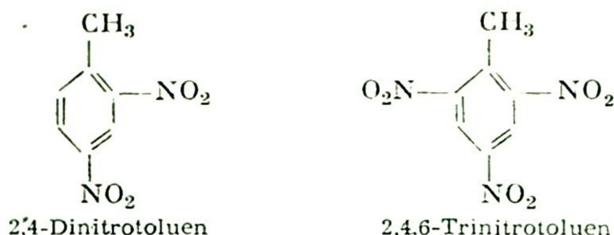
EXPERIENȚĂ. meta-*Dinitrobenzenul.* Peste un amestec nitrant preparat din 3 ml acid sulfuric conc. și 1 ml acid azotic conc. ($d=1,4$), conținut într-o eprubetă, se adaugă 0,5 ml nitrobenzen și se agită energic. Amestecul se încălzește puternic de la sine. Se continuă agitarea, încălzind pe baia de apă la fierbere, încă 15 min. Conținutul eprubetei se toarnă peste 50 ml apă rece, amestecînd cu o vergea de sticlă. Se formează o masă solidă galbenă de meta-*dinitrobenzen*, care se spală prin decantare și se filtrează.

Toluenul dă prin nitrare un amestec de *orto-* și *para*-nitrotolueni (căci metilul este un substituent de ordinul I) :



Toluen *orto*-Nitrotoluen *para*-Nitrotoluen

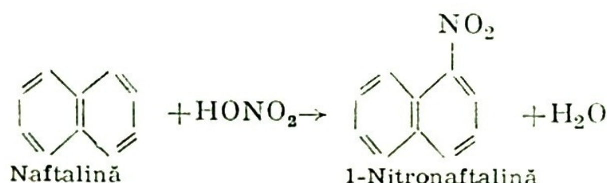
Cei doi nitrotolueni pot fi separați, primul fiind lichid, cel de al doilea solid. Dacă sînt nitrați în continuare, mononitrotoluenii dau 2,4-dinitrotoluen. Nitrarea mai energică duce la 2,4,6-trinitrotoluen :



2,4-Dinitrotoluen 2,4,6-Trinitrotoluen

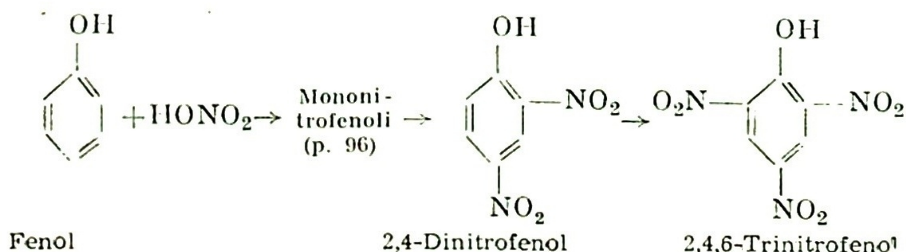
Trinitrotoluenul este un exploziv puternic cunoscut sub numele de *trotil*. Aprins, trotilul arde fără a exploda ; el explodează numai sub acțiunea unui exploziv inițial, cum este fulminatul de mercur (acesta explodează la lovire și transmite explozia trotilului). Explozia se datorește, ca și în cazul trinitratului de glicerină, unei arderi interne a carbonului și hidrogenului pe socoteala oxigenului din grupele nitro din moleculă. Trotilul este utilizat ca încărcătură pentru proiectile și bombe, dar și pentru scopuri pașnice ca exploziv pentru mine și cariere. În acest caz el este de obicei amestecat în proporție mare cu nitrat de amoniu, care în acest amestec se comportă de asemenea ca exploziv.

Prin nitrarea naftalinei se obține numai 1-nitronaftalină (2-nitronaftalina nu se poate prepara decît pe căi indirecte) :



Naftalină 1-Nitronaftalină

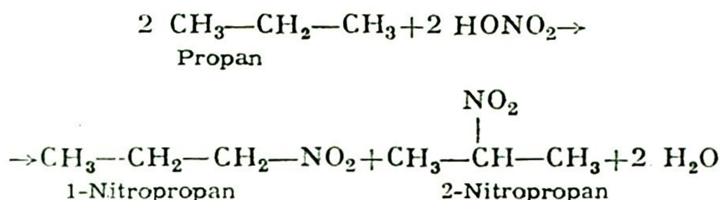
Am văzut mai sus că fenolul poate fi nitrat în același mod ca hidrocarburile aromatice, dar în condiții mai blînde ca acestea. Se formează întîi un amestec de *orto-* și *para*-nitrofenoli (p. 96). Aceștia, nitrați în continuare, dau 2,4-dinitrofenolul, care în sfîrșit trece în 2,4,6-trinitrofenol :



Fenol 2,4-Dinitrofenol 2,4,6-Trinitrofenol

Trinitrofenolul este numit și *acid picric*. (Prin introducere de grupe nitro, grupa HO a fenolului își mărește mult aciditatea). Acidul picric formează cristale *galbene*, care explodează în mod similar cu trotilul.

2. *Nitrarea alcanilor.* Alcanii și cicloalcanii pot fi de asemenea nitrați, dar în condiții mult diferite de cele utilizate la hidrocarburile aromatice, de obicei la temperatură înaltă, în fază gazoasă. Grupa nitro nu intră doar în anumite poziții, ca în cazul nitrării nucleului aromatic, ci se poate atașa la oricare din atomii de carbon ai catenei :



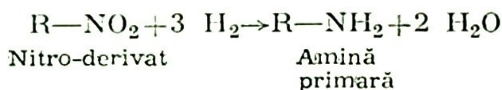
$$2\ CH_3-CH_2-CH_3+2\ HONO_2 \rightarrow$$
Propan

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-NO_2+CH_3-CH(NO_2)-CH_3+2\ H_2O$$
1-Nitropropan 2-Nitropropan

În condițiile energice ale reacției o parte din moleculele de alcan se rup, astfel că se obțin și nitro-derivați ai omologilor inferiori ai acestuia. (La nitrarea propanului rezultă deci și nitrometan, CH_3-NO_2.)

Proprietăți și utilizări. *Nitrometanul,* CH_3-NO_2, este un lichid incolor. *Nitrobenzenul,* $C_6H_5-NO_2$, este un lichid slab gălbui. Nitrobenzenul este insolubil în apă și neutru. El are un miros puternic, amintind pe acela al miezului sîmburilor de prună și piersici.

Cea mai importantă reacție a nitro-derivaților este *reducerea.* Aceasta poate fi realizată catalitic, cu un catalizator de nichel, și duce la amine primare :



$$R-NO_2+3\ H_2 \rightarrow R-NH_2+2\ H_2O$$
Nitro-derivat Amină primară

Reducerea poate fi de asemenea efectuată cu metale (donori de electroni) și acizi (donori de protoni), de exemplu cu staniu sau fer și acid clorhidric.

Nitrobenzenul se fabrică în mari cantități căci este materia primă pentru obținerea anilinei. De asemenea se obțin industrial nitrotolueni, nitrofenoli, nitronaftalină, clor-nitrobenzeni etc. La noi în țară se efectuează reacții de nitrare în combinatul chimic de la Făgăraș.

Randament. Reacțiile compușilor organici nu decurg, în general, cantitativ. O parte din substanțele inițiale rămîne netransformată, o altă parte se transformă în produși secundari, iar din produsul de reacție dorit se produc pierderi în cursul operațiilor de izolare și purificare. Prin *randamentul* unei reacții se înțelege cantitatea de produs pur obținut, raportată la cantitatea de produs care ar fi trebuit să rezulte teoretic dacă reacția și operațiile de izolare ar fi decurs cantitativ. Randamentul de reacție se exprimă de obicei în procente :

$$\text{randament } \% = \frac{\text{cantitatea de produs obținută}}{\text{cantitatea de produs teoretică}} \cdot 100$$

Exemplu. Se tratează 12,3 g nitrobenzen cu acid azotic concentrat. Substanța rezultată, *meta*-dinitrobenzenul, este recristalizată și uscată, obținîndu-se 15 g produs. Să se calculeze randamentul reacției de nitrare.

Rezolvare. Masa moleculară a nitrobenzenului ($C_6H_5NO_2$) este 123, iar cea a *meta*-dinitrobenzenului ($C_6H_4N_2O_4$) este 168.

Calculăm numărul de moli de nitrobenzen intrat în reacție :

$$\frac{12,3}{123} = 0,1 \text{ moli}$$

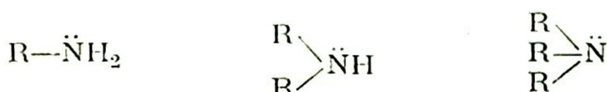
Ecuația chimică (scrisă mai înainte) arată că la transformarea unei cantități de 1 mol de reactant rezultă teoretic 1 mol de produs. Din 0,1 moli nitrobenzen va rezulta teoretic 0,1 moli *meta*-dinitrobenzen, adică $0,1 \cdot 168 = 16,8$ grame.

Randamentul reacției este deci :

$$\frac{15 \text{ g}}{16,8 \text{ g}} \cdot 100 = 89\%$$

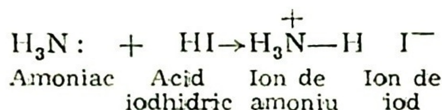
AMINE

Aminele derivă de la amoniac prin substituirea atomilor de hidrogen cu radicali organici. După numărul radicalilor organici legați de azot se disting amine *primare*, *secundare* și *terțiare* :

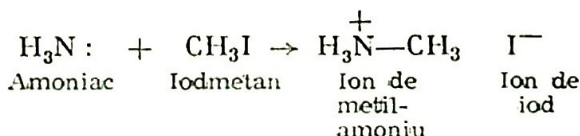


Amină primară   Amină secundară   Amină terțiară

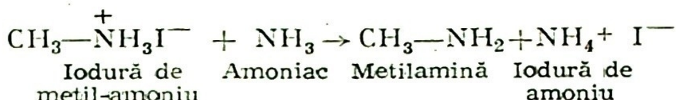
Metode de preparare. 1. *Metoda alchilării*. Se numește *reacție de alchilare* o reacție prin care se introduce o grupă alchil într-o moleculă. Amoniacul poate fi alchilat cu compuși halogenați conținînd halogen reactiv. Reacția se datorește celor doi electroni neparticipanți de la atomul de azot al amoniacului și este comparabilă cu formarea unei sări de amoniu din amoniac și un acid :



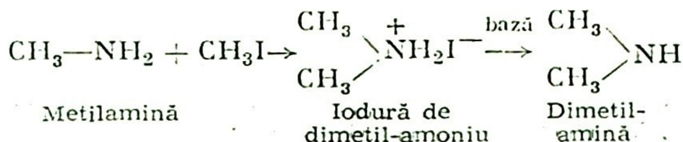
În mod similar amoniacul reacționează de ex. cu iodmetan dînd iodură de metil-amoniu :



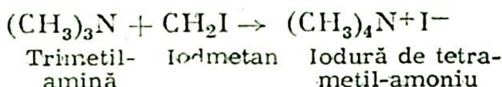
Cu o bază, iodura de metil-amoniu trece în *metilamină* liberă. Drept bază poate servi chiar amoniacul, care se găsește în execes în amestec :



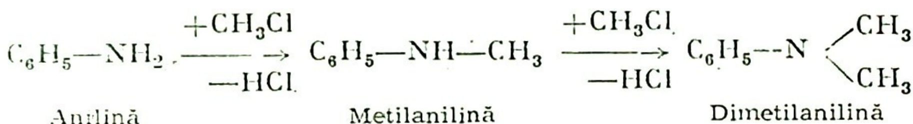
Aminele primare alchilate în mod similar dau săruri de amine secundare :



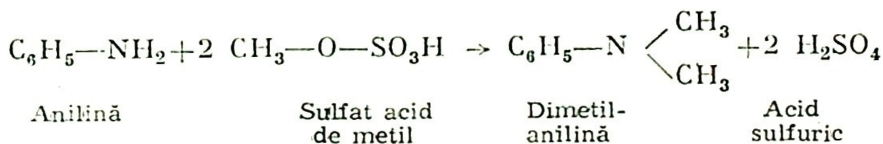
Aminele secundare, tratate la fel, dau amine terțiare. În sfîrșit, chiar aminele terțiare pot fi alchilate, dînd săruri de tetraalchil-amoniu, numite *săruri cuaternare de amoniu :*



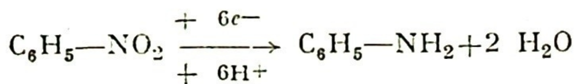
Prin metoda alchilarii se pot prepara și amine cu radicali diferiți, de exemplu :



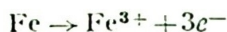
În industrie se fabrică *dimetilanilina* prin încălzirea anilinei, în autoclave de fontă, cu metanol și o cantitate mică de acid sulfuric concentrat. Metanolul reacționează cu acidul sulfuric dînd *sulfatul acid de metil* $CH_3—C—SO_3H$, care este agentul de metilare propriu-zis :



2. *Reducerea nitro-derivaților.* Prin reducerea nitro-derivaților, în mediu acid, se obțin *amine primare.* Pe calea aceasta se fabrică industrial *anilina* din nitrobenzen, cu fer (șpan de fontă) și acid clorhidric în soluție apoasă :



Electronii necesari reducerii provin din metal care trece în ionii săi, de ex. :

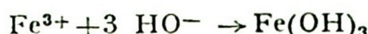


$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$$

Protonii necesari provin în parte din acid, în parte din apă :



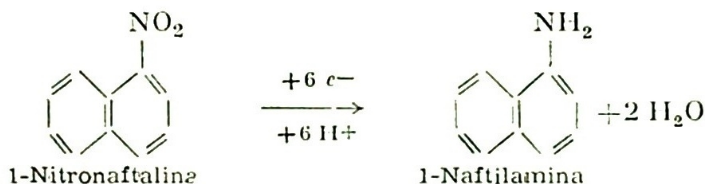
$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$



$$Fe^{3+} + 3\ HO^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

EXPERIENȚĂ. *Anilină din nitrobenzen.* Într-un balon cu fund rotund, de 500 ml, se introduc 15 g strujitură de fer și 15 g (13 ml) nitrobenzen. Se adaptează la balon un refrigerent cu aer (condensator de reflux) fixat printr-un dop. Se adaugă în balon, în porțiuni mici de 1—2 ml, o cantitate de 70 ml acid clorhidric conc. Amestecul se încălzește de la sine și dacă reacția este prea violentă balonul se răcește cu apă în exterior. După adăugarea întregii cantități de acid clorhidric, se încălzește 3—4 ore la temperatura de fierbere a băii de apă. Se răcește și în balon se introduc 25 ml apă. Anilina se pune în libertate, din clorhidratul format, prin alcalinizare cu o soluție de 40 g hidroxid de sodiu în 50 ml apă. Separarea din amestecul de reacție se face prin distilare cu vapori de apă într-o instalație ca cea din fig. 21 (pag. 97). Distilarea se continuă pînă ce distilatul trece limpede. Antrenatul se extrage, într-o pîlnie de separare, de 3 ori cu cîte 15 ml benzen. Soluția benzenică se usucă pe hidroxid de potasiu solid și se decantează. Îndepărtarea benzenului și distilarea anilinei se face ca în experiența de la pagina 13. Se obțin circa 5 g *anilină.* (Calculați randamentul pe baza cantității de anilină efectiv obținută.)

Prin reducerea nitro-derivaților se obțin multe amine primare aromatice. Nitronaftalina servește la fabricarea 1-*naftilaminei* :

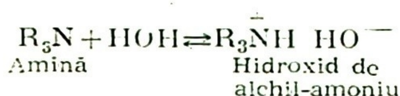


Proprietăți fizice. *Metilamina,* $CH_3—NH_2$ și *dimetilamina,* $(CH_3)_2NH$, sînt gaze la temperatura și presiunea ambiantă. *Etilamina,* $C_2H_5—NH_2$, este un lichid volatil. Celelalte amine sînt lichide sau solide cristalizate incolore. *Anilina* este un lichid incolor (cînd este pură) ; la aer se colorează cu timpul galben sau brun.

Metilamina și etilamina au un miros asemănător cu al amoniacului și sînt solubile în apă ca și acesta. Aminele terțiare, ca trimetilamina, au un miros neplăcut de pește. Anilina este numai parțial solubilă în apă (3—4%, la temperatura camerei).

Proprietăți chimice. 1. *Bazicitatea aminelor.* Ca și amoniacul, aminele sînt bazice. În apă are loc o reacție în care se formează ioni hidroxili,

Reacția, formulată aici pentru o amină terțiară, este valabilă pentru toate aminele



$$R_3N + HOH \rightleftharpoons R_3\overset{+}{N}H\ HO^-$$

Amină — Hidroxid de alchil-amoniu

Hidroxizii formați prin reacția aminelor cu apa nu sînt stabili și nu se pot izola din soluție. (După cum știm, hidroxidul de amoniu, $H_4N^+HO^-$, format din amoniac și apă, se comportă în același mod.)

Reacția aceasta este reversibilă, adică duce la un echilibru. Echilibrul este mult deplasat spre stînga, căci *aminele sînt baze slabe*. Cu alte cuvinte, soluția conține multă amină liberă, dizolvată, și numai o mică parte sub formă de ioni de alchil-amoniu. În cazul oricărei amine, la temperatură constantă, echilibrul este cu atît mai deplasat spre dreapta, cu cît soluția este mai diluată. La asemenea echilibre se aplică *legea maselor*. După cum se știe, legea maselor sună astfel : *produsul concentrațiilor produșilor de reacție împărțit la produsul concentrațiilor reactanților este o constantă*. Legea maselor se va formula deci, în cazul de față, astfel (parantezele patrate reprezintă concentrațiile substanțelor respective, exprimate în moli la litru) :

$$\frac{[R_3\overset{+}{N}H]\ [HO^-]}{[R_3N]\ [H_2O]} = K$$

Cum legea maselor este valabilă numai pentru soluții diluate, concentrația apei este practic constantă. De aceea ea poate fi inclusă în constanta K. Legea maselor se scrie deci :

$$\frac{[R_3\overset{+}{N}H]\ [HO^-]}{[R_3N]} = K_b$$

Constanta K_b este o măsură a tăriei bazice a aminelor și se numește de aceea *constanta de bazicitate*. Cu cît o amină este o bază mai tare, cu atît K_b are o valoare numerică mai mare. Constanta de bazicitate este așadar o proprietate caracteristică a fiecărei amine.

Constanta de bazicitate este independentă de concentrația aminei aflate în soluție, dar este dependentă de temperatură. Pentru a putea compara între ele tăriile diferitelor baze este necesar ca măsurătorile de constante de bazicitate să fie efectuate la aceeași temperatură. Prin convenție s-a ales temperatura standard de 25°C (298°K) pentru asemenea determinări.

Comparîndu-se între ele constantele de bazicitate ale diferitelor amine, s-a constatat că unele sînt baze mai tari, iar altele baze mai slabe decît amoniacul.

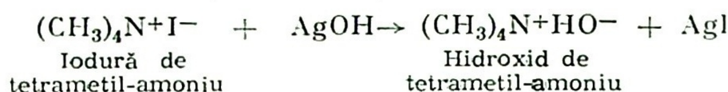
Se redau aici constantele de bazicitate ale cîtorva amine :

CH_3-NH_2	$(CH_3)_2NH$	NH_3	$C_6H_5-NH_2$
Metil-amină	Dimetil-amină	Amoniac	Anilină
$K_b = 4 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	$1,8 \times 10^{-5}$	4×10^{-10}

După cum se vede, grupele metil (și la fel și alte grupe alchil) măresc bazicitatea amoniacului (cu aproximativ un ordin de mărime) : grupele fenil dimpotrivă micșorează bazicitatea amoniacului (anilina este o bază de circa 50 000 ori mai slabă decît amoniacul). Difenilamina, $(C_6H_5)_2NH$, este o bază și mai slabă ($K_b=10^{-13}$).

Diferențele acestea se datoresc influenței substituenților din moleculă. Substituenții dintr-o moleculă pot exercita asupra grupei care reacționează influențe de două feluri : atrăgătoare de electroni și respingătoare de electroni. *Grupele metil (și la fel toate grupele alchil) sînt respingătoare de electroni.* Ele măresc deci densitatea de electroni la azot, fac ca perechea de electroni neparticipanți de la azot să fie mai disponibilă pentru legarea unui proton. Dimpotrivă, *grupele fenil sînt atrăgătoare de electroni;* ele micșorează densitatea de electroni de la azot.

2. *Baze cuaternare de amoniu.* S-a arătat mai înainte că alchilarea totală a aminelor conduce la săruri cuaternare de amoniu. La tratarea acestora din urmă cu bază (Ag_2O umed, care conține AgOH, sau un hidroxid alcalin în soluție de alcool), se obțin hidroxizii corespunzători :


$(CH_3)_4N^+I^- + AgOH \rightarrow (CH_3)_4N^+HO^- + AgI$

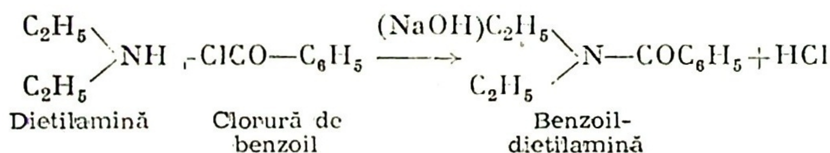
Iodură de tetrametil-amoniu — Hidroxid de tetrametil-amoniu

Hidroxizii de tetraalchil-amoniu se mai numesc și *baze cuaternare de amoniu.* Ei sînt substanțe stabile, care se pot izola în stare pură din soluție. Bazele cuaternare de amoniu se deosebesc prin aceasta de hidroxidul de amoniu (nesubstituit) și de hidroxizii de alchil-amoniu care au atomi de hidrogen legați de azot.

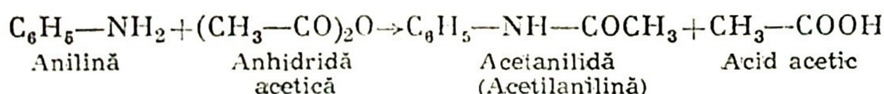
Bazele cuaternare de amoniu sînt substanțe cristaline incolore, foarte ușor solubile în apă. Ele sînt complet ionizate, întocmai ca hidroxizii alcalini, și de aceea au proprietăți puternic bazice. (Un hidroxid de amoniu nedisociat, cu legătură covalentă între azot și oxigen, $R_3N—OH$, nu poate exista, căci azotul nu poate avea mai mult de 8 electroni pe ultimul strat.)

Încălziți peste 100°, hidroxizii de tetraalchil-amoniu se descompun.

3. *Acilarea aminelor.* Grupa R—CO, în care R este un radical alifatic sau aromatic, se numește *grupă alchil.* Aminele *primare* și *secundare* pot fi substituite cu grupe alchil prin tratare cu acizi carboxilici sau, și mai bine, cu derivați ai acestora, cum sînt clorurile acide sau anhidridele :


$(C_2H_5)_2NH + ClCO—C_6H_5 \xrightarrow{(NaOH)} (C_2H_5)_2N—COC_6H_5 + HCl$

Dietilamină — Clorură de benzoil — Benzoil-dietilamină


$C_6H_5—NH_2 + (CH_3—CO)_2O \rightarrow C_6H_5—NH—COCH_3 + CH_3—COOH$

Anilină — Anhidridă acetică — Acetanilidă (Acetilanilină) — Acid acetic

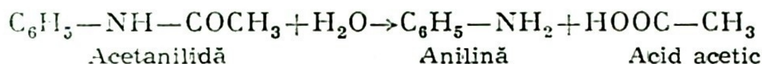
EXPERIENȚĂ. *Acetanilida.* Peste 1 ml anilină, conținută într-o eprubetă, se picură *foarte încet* 1,5 ml anhidridă acetică. Amestecul se încălzește puternic de la

sine. Se așteaptă încă 5 min (fără a răci eprubeta) și se toarnă apoi amestecul de reacție peste 30 ml apă rece, amestecînd cu o vergea de sticlă. Precipită *acetanilida* sub formă de foițe galben-brune. Pentru purificare se recristalizează din apă cu cărbune decolorant (vezi experiența de la pag. 11). Se determină punctul de topire (vezi experiența de la pag. 11); produsul pur are p.t. 114°.

Aminele terțiare, care nu au hidrogen legat de azot, nu pot fi acilate.

Prin acilare, aminele își pierd bazicitatea, căci grupa acil este puternic atrăgătoare de electroni.

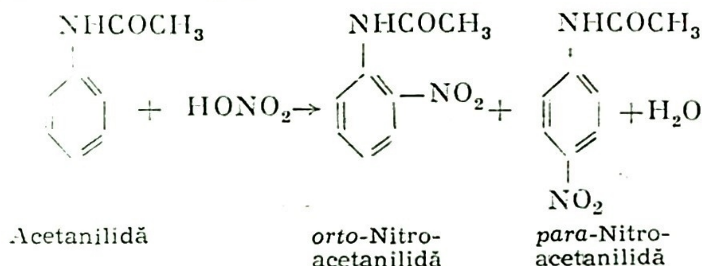
Aminele acilate suferă hidroliză la încălzire cu acizi sau baze tari, în soluție apoasă, regenerînd amina din care provin :



$$C_6H_5-NH-COCH_3+H_2O \rightarrow C_6H_5-NH_2+HOOC-CH_3$$

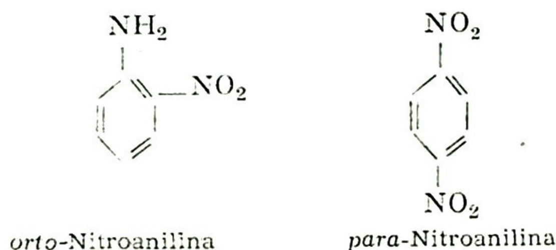
Acetanilidă Anilină Acid acetic

Acilarea servește pentru protejarea grupei amino în unele reacții chimice, în care ea ar fi atacată de reactantul utilizat. Așa de ex., anilina nu poate fi nitrată direct, fiindcă acidul azotic o oxidează. Acetanilida dă prin nitrare *orto-* și *para*-nitroacetanilide, care pot fi ușor separate avînd solubilități diferite :



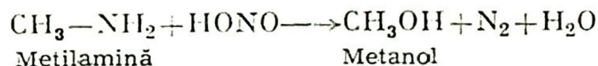
Acetanilidă *orto*-Nitroacetanilidă *para*-Nitroacetanilidă

Prin hidroliza acestor compuși se obține *orto-nitroanilina și para-nitroanilina*, care servesc în industria coloranților :



orto-Nitroanilina *para*-Nitroanilina

4. *Reacțiile aminelor primare cu acidul azotos.* Aminele *primare alifatice* reacționează cu acidul azotos, în soluție slab acidă, degajînd azot molecular și dînd naștere unui alcool :



$$CH_3-NH_2+HONO \longrightarrow CH_3OH+N_2+H_2O$$

Metilamină Metanol

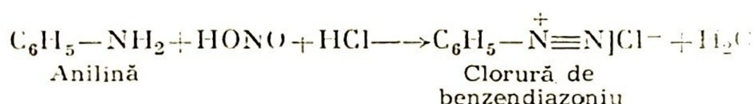
Reacția aceasta constituie o metodă generală, mult utilizată, pentru obținerea alcoolilor.

Aminele *primare aromatice*, cum este anilina, dau cu acidul azotos, în soluţie acidă, *săruri de diazoniu*. Reacţia aceasta, precum şi sărurile de diazoniu formate vor fi descrise mai departe.

Utilizările aminelor. *Anilina, naftilaminele* şi multe alte amine aromatice se fabrică pe scară mare şi servesc la obţinerea de medicamente şi coloranţi, precum şi de auxiliari pentru industria cauciucului. Ca intermediari pentru fabricarea de medicamente şi de acceleratori pentru vulcanizarea cauciucului servesc şi unele amine alifatice, ca *dimetilamina, etilamina* şi *dietilamina*.

FUNCŢIUNI AZOTATE CU DOI ATOMI DE AZOT

Săruri de diazoniu. Aminele primare aromatice reacţionează cu acidul azotos în prezenţa unui acid mineral tare (HCl, H_2SO_4 etc.) dînd *săruri de diazoniu* :



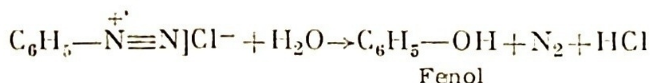
$$C_6H_5-NH_2+HONO+HCl \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + H_2O$$

Anilină — Clorură de benzendiazoniu

Reacţia se efectuează în soluţie apoasă, între 0—5°. Acidul azotos se produce chiar în soluţie, din nitrit de sodiu şi acidul mineral din soluţie.

Sărurile de diazoniu sînt foarte solubile în apă. De obicei ele nu se izolează, ci se utilizează chiar soluţiile în care au fost obţinute. În stare solidă ele explodează.

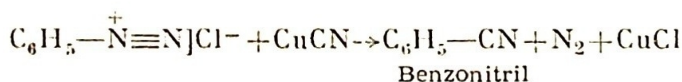
Reacţii ale sărurilor de diazoniu. 1. *Hidroliza.* Dacă se încălzeşte peste circa 50° soluţia unei sări de diazoniu, are loc hidroliză şi se formează un fenol :



$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH+N_2+HCl$$

Fenol

2. *Înlocuirea grupei diazo cu grupa nitril.* Tratate cu cianură cuproasă, sărurile de diazoniu se transformă în nitrili aromatici :



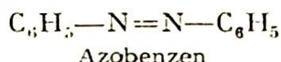
$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + CuCN \rightarrow C_6H_5-CN+N_2+CuCl$$

Benzonitril

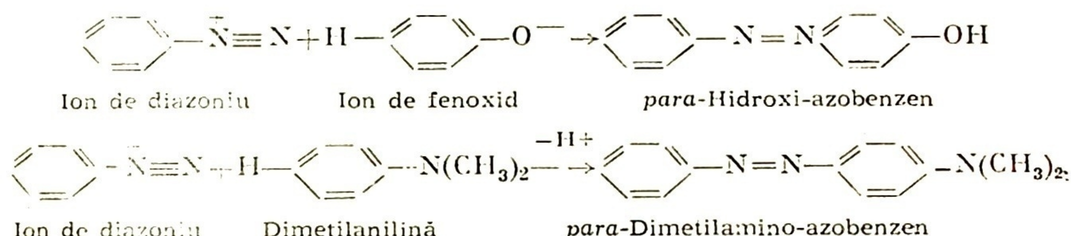
Reacţia aceasta este importantă prin aceea că se creează o nouă legătură între doi atomi de carbon. Ea joacă acelaşi rol în clasa compuşilor

aromatici ca reacția dintre compușii halogenați reactivi și cianura de sodiu, în clasa compușilor alifatici.

3. *Reacția de cuplare.* Sărurile de diazoniu reacționează instantaneu cu fenolii în soluție alcalină (în care fenolii sînt conținuți ca ioni de fenoxid, mai reactivi decît fenolii liberi), sau cu aminele aromatice (în soluție slab acidă) dînd derivați ai *azobenzenului :*



Reacția aceasta, numită *reacție de cuplare,* are loc în poziția *para* a fenolului sau a aminei :



În cazul altor amine sau fenoli, cuplarea se poate produce și în poziția *orto.*

EXPERIENȚĂ. *Diazotarea anilinei.* Într-un pahar de 250 ml, răcit într-o baie cu gheață, se introduc 50 ml apă, 13 ml HCl conc. și 9 ml anilină. Se agită energic și se adaugă 30 g gheață pisată. Cînd temperatura a scăzut sub +5°, se picură o soluție de 3,5 g nitrit de sodiu dizolvat în 10 ml apă. Temperatura se menține sub +5° în tot cursul picurării, prin adăugare de gheață pisată.

Cuplarea cu β-naftol. Într-un pahar conținînd cîțiva ml din soluția de mai sus, se adaugă cîteva bucăți de gheață pisată și se toarnă o soluție rece alcalină de β-naftol pînă ce apare un precipitat roșu voluminos.

Coloranți azoici. *para*-Hidroxiazobenzenul și *para*-aminoazobenzenul, amîndoi galbeni, sînt cei mai simpli reprezentanți ai unei vaste și foarte importante clase de coloranți, numiți *coloranți azoici.* Culoarea acestor compuși se datorește grupei *azo,* N=N, numită de aceea *grupă cromoforă* (purtătoare de culoare). (De fapt culoarea, adică absorbția luminii, nu este datorată grupei azo singure, ci unui sistem de electroni mai complicat, compus din electronii acestei grupe și electronii celor două inele aromatice.)

Numărul coloranților azoici este foarte mare, căci există numeroase amine aromatice care se pot diazota și numeroși fenoli și amine care se pot cupla. Coloranții azoici prezintă o varietate mare de culori : roșu, galben, brun, violet.

Datorită culorilor lor frumoase și a rezistenței lor bune la spălare și la lumină, coloranții azoici sînt socotiți printre cei mai importanți coloranți sintetici fabricați în prezent. La noi în țară se produc coloranți azoici la uzina de coloranți de la Codlea.

EXERCIȚII

1. *Cît toluen **și acid** azotic (considerat 100%) se folosesc pentru a prepara 1 kg trinitrotoluen?*
2. *Presupunînd că la explozia trinitrofenolului (acid picric) are loc următoarea reacție:*



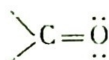
$$2\ C_6H_2(NO_2)_3OH \rightarrow 3\ N_2 + 12\ CO + 2\ H_2O + H_2$$

și că temperatura gazelor de ardere este în primul moment de 2 500°, să se calculeze presiunea care se produce în momentul cînd 1 kg trinitrofenol explodează într-un recipient cu pereți de oțel foarte groși de 1 l capacitate.
(Indicație: *la această temperatură apa este în stare gazoasă.*)
3. *Ce structură are compusul rezultat prin reducerea* para-*nitrotoluenului cu zinc și acid clorhidric?*
4. *Ce compuși rezultă prin mononitrarea:*
   a. orto- *xilenului;*
   b. meta-*xilenului;*
   c. para-*xilenului?*
5. *Scrieți structurile aminelor corespunzînd formulei moleculare* C_3H_9N.
6. *Scrieți succesiunea de reacții ce au loc la alchilarea izopropilaminei cu un exces de bromură de etil.*
7. *Ce cantitate de nitrobenzen se consumă la fabricarea unei tone de anilină, dacă produsul se obține cu un randament de 60%?*
8. *Indicați un procedeu de separare a dietilaminei de trietilamină.*
9. *Din 0,45 g clorhidrat al unei amine primare alifatice se degajă, la tratare cu acid azotos, 92,1 ml gaz (la 0° și 1* atm).
   a. *Să se calculeze masa moleculară a aminei.*
   b. *Să se stabilească formula moleculară.*
   c. *Să se scrie structurile aminelor primare ce corespund formulei moleculare găsite.*

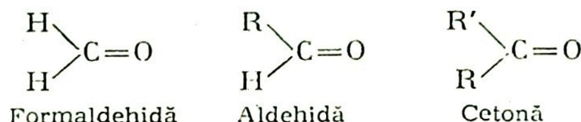
CAPITOLUL XII

ALDEHIDE ȘI CETONE

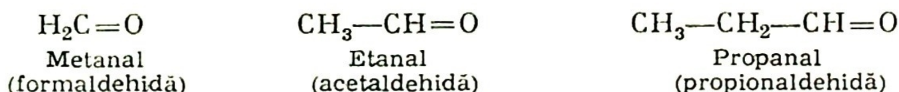
Grupa carbonil. Nomenclatura aldehidelor și cetonelor. Grupa funcțională compusă dintr-un atom de carbon și un atom de oxigen, uniți printr-o legătură dublă, poartă numele de *grupă carbonil* :



Compușii care conțin o grupă carbonil legată de un radical organic și de un atom de hidrogen se numesc *aldehide ;* compușii în care grupa carbonil este legată de doi radicali organici (identici sau diferiți) poartă numele de *cetone.* Unică în felul ei este cea mai simplă dintre aldehide, *formaldehida,* în care grupa carbonil este legată de doi atomi de hidrogen :

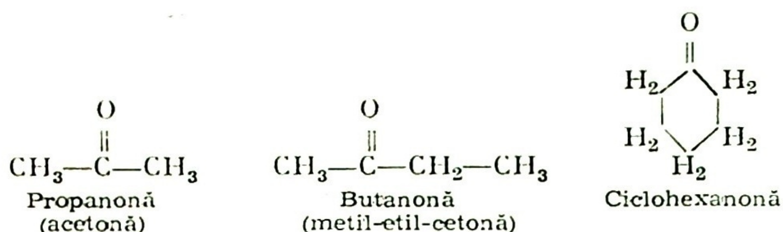


Aldehidele și cetonele se numesc și *compuși carbonilici.* Numele științific al aldehidelor derivă de la acela al hidrocarburilor cu același număr de atomi de carbon, prin adăugarea terminației *al,* iar numele cetonelor prin adăugarea terminației *onă.* În afară de aceste nume științifice, se utilizează curent și nume derivînd de la acidul înrudit cu aldehida respectivă, după cum se poate vedea din exemplele următoare :



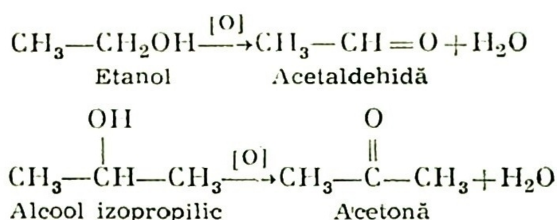
Cea mai simplă cetonă este aceea în care grupa carbonil este legată de doi radicali metil. Substanța aceasta, numită *acetonă,* posedă deci în molecula ei trei atomi de carbon. În cazul cetonelor se folosesc și unele denumiri comune derivînd de la numele radicalilor legați de grupa carbonil, de exemplu *metil-etil-cetonă.* Există cetone în care atomul de

carbon al grupei carbonil face parte dintr-un ciclu ; o astfel de cetonă ciclică este, de exemplu, *ciclohexanona*.



Metode de preparare 1. *Metode oxidative.* Unele hidrocarburi dau aldehide sau cetone prin oxidare, cu oxigen sau cu agenți oxidanți. Randamentele acestor reacții sînt însă, în general, mici.

Am văzut mai înainte (pag. 92) că alcoolii dau prin oxidare compuși carbonilici și anume *alcoolii primari dau aldehide,* iar *alcoolii secundari dau cetone :*



Reacțiile acestea sînt de fapt *reacții de dehidrogenare.* Agentul de oxidare servește numai pentru a se combina cu cei doi atomi de hidrogen pierduți de alcool.

Drept agent de oxidare se folosește de obicei acid cromic, în soluție acidă, de exemplu bicromat de sodiu sau de potasiu în soluție apoasă acidulată cu acid sulfuric.

EXPERIENȚĂ. *Acetaldehidă din etanol, prin oxidare cu acid cromic.* Într-o eprubetă largă *a*, cu diametrul de circa 2 cm, se dizolvă 3 g bicromat de sodiu în 10 ml apă, încălzind ușor. Se răcește, se picură cu grijă 3 ml acid sulfuric conc. și se răcește din nou. Peste soluția de amestec oxidant se adaugă 1 ml etanol și eprubeta se astupă repede cu un dop prevăzut cu un tub îndoit la 90° (vezi fig. 22).

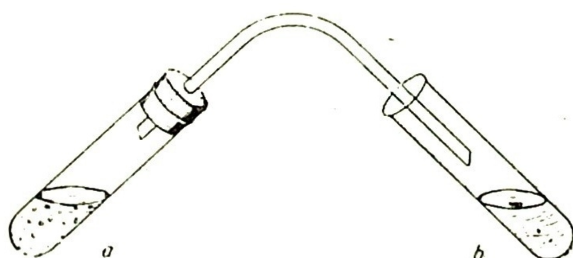
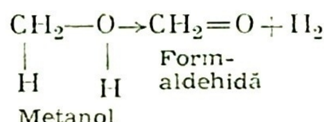


Fig. 22

Capătul tubului se introduce într-o altă eprubetă (*b*), ce conține 2—3 ml soluție de reactiv Schiff, fără ca el să atingă nivelul lichidului. După cîteva secunde de la adăugarea etanolului, soluția de acid cromic se colorează în verde (formare de săruri de crom trivalent), se încălzește de la sine și începe să fiarbă violent. *Acetaldehida* formată se degajă și colorează în roșu-violaceu soluția de reactiv Schiff. (Întîi apare un inel roșu, iar la agitare se colorează tot conținutul eprubetei *b*.) În același timp se percepe un miros de mere verzi, caracteristic acetaldehidei.

Prepararea reactivului Schiff. 0,1 g pararozanilină se dizolvă în 100 ml apă conținînd 1 ml HCl conc. Se adaugă 1 g bisulfit de sodiu. Soluția se decolorează. Se păstrează într-un flacon închis.

Dehidrogenarea alcoolilor se poate realiza și catalitic, prin trecerea la temperatură ridicată, în stare de vapori, peste cupru sau argint metalic fin divizat. Pe calea aceasta se obține industrial formaldehida, din metanol, în mari cantități :



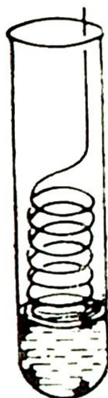
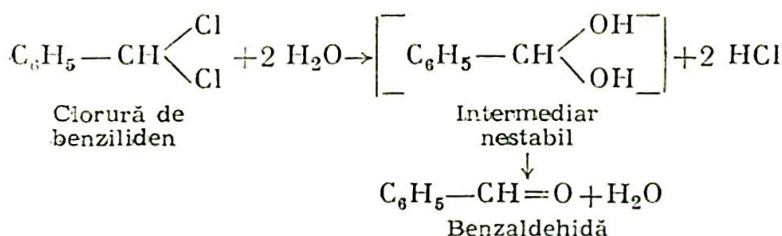


Fig. 23

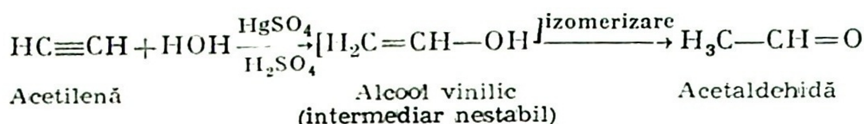
EXPERIENȚĂ. *Formaldehidă din metanol.* Se introduc cîțiva ml metanol într-o eprubetă cu diametrul de circa 2 cm. O sită sau o spirală din sîrmă de cupru se încălzește într-o flacără oxidantă (sîrma se înnegrește) și se introduce apoi fierbinte în eprubetă, deasupra lichidului (vezi fig. 23). Vaporii de alcool se oxidează, iar căldura degajată în reacție menține sîrma fierbinte cîtva timp. La gura eprubetei se simte mirosul caracteristic de *formaldehidă*. Aceasta se poate recunoaște și cu ajutorul reactivului Schiff (vezi experiența precedentă).

2. *Hidroliza compușilor dihalogenați.* S-a arătat mai înainte (pag. 84) că la hidroliza compușilor ce conțin doi atomi de halogen legați la același atom de carbon rezultă compuși carbonilici. Pe această cale se fabrică *benzaldehida* din clorură de benziliden, prin hidroliză cu hidroxid de calciu (var stins) sau cu acid sulfuric :



3. *Adiția apei la acetilene.* Hidrocarburile care conțin o triplă legătură adiționează o moleculă de apă dînd compuși carbonilici. Din acetilenă se obține astfel *acetaldehidă*. Reacția are loc la introducerea unui

curent de acetilenă într-o soluție apoasă, diluată de acid sulfuric, conținînd sulfat de mercur, care servește drept catalizator :

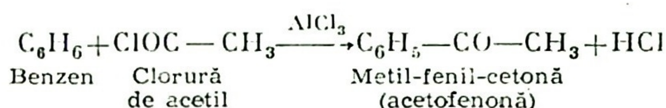


$$HC{\equiv}CH+HOH\xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4}[H_2C{=}CH{-}OH]\xrightarrow{izomerizare}H_3C{-}CH{=}O$$

Acetilenă — Alcool vinilic (intermediar nestabil) — Acetaldehidă

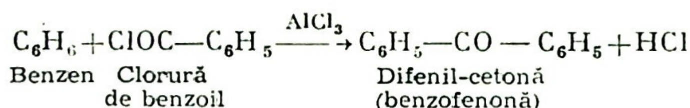
Pe calea aceasta se obține industrial acetaldehida.

4. *Cetone aromatice prin reacția Fridel-Crafts.* Dacă tratăm benzen sau alte hidrocarburi aromatice cu *cloruri acide*, de exemplu cu clorură de acetil sau clorură de benzoil, în prezența clorurii de aluminiu anhidre (catalizator), se degajă acid clorhidric și se obține o cetonă :



$$C_6H_6+ClOC-CH_3\xrightarrow{AlCl_3}C_6H_5{-}CO{-}CH_3+HCl$$

Benzen — Clorură de acetil — Metil-fenil-cetonă (acetofenonă)



$$C_6H_6+ClOC{-}C_6H_5\xrightarrow{AlCl_3}C_6H_5{-}CO-C_6H_5+HCl$$

Benzen — Clorură de benzoil — Difenil-cetonă (benzofenonă)

Proprietăți fizice. Primul termen al seriei omologe a aldehidelor, formaldehida, este gazoasă la temperatura obișnuită. Deoarece se polimerizează foarte ușor, formaldehida se conservă și se utilizează, de obicei, sub forma soluției ei apoase de 40%, numită *formol.*

Acetaldehida este un lichid volatil. Omologii următori ai seriei sînt de asemenea lichide, cu puncte de fierbere mai ridicate. Acetona este un lichid volatil.

Aldehidele și cetonele inferioare sînt miscibile cu apa în orice proporție. Benzaldehida nu este decît puțin solubilă în apă (3%). Toate aldehidele sînt ușor solubile în solvenți organici.

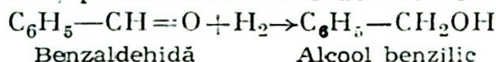
Formaldehida are un miros puternic, înțepător și sufocant. În mod asemănător miroase și acetaldehida, dar mai slab. Benzaldehida miroase a sîmbure de prună strivit. Acetona are de asemenea un miros caracteristic, ușor de recunoscut.

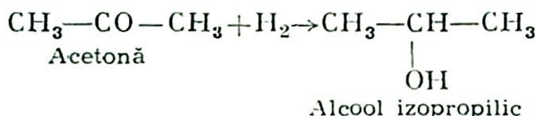
Proprietăți chimice. Grupa carbonil este o grupă reactivă, putînd lua parte la numeroase reacții chimice. De aceea aldehidele și cetonele sînt utilizate în numeroase sinteze.

Reacțiile aldehidelor și cetonelor se împart în două mari clase : reacții comune aldehidelor și cetonelor, și reacții specifice aldehidelor.

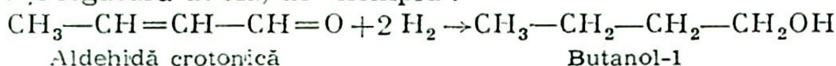
Reacții comune aldehidelor și cetonelor. Un mare număr de reacții ale aldehidelor și cetonelor sînt reacții de adiție la dubla legătură a grupei carbonil.

1. *Hidrogenarea* aldehidelor duce la alcooli primari, a cetonelor la alcooli secundari. Hidrogenarea se efectuează cu sodiu metalic sau amalgam de sodiu, în soluție apoasă, alcoolică sau în eter umed, sau catalitic, cu hidrogen molecular, peste catalizatori de nichel sau platină.



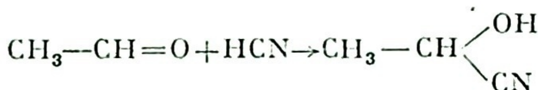


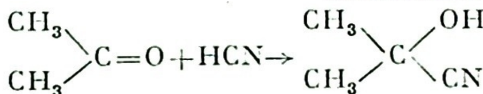
Compușii carbonilici nesaturați se hidrogenează atît la grupa carbonil cît și legătura dublă, de exemplu :



Reacția aceasta se aplică industrial, la noi în țară, la combinatul chimic de la Ișalnița (lîngă Craiova) (fig. 24, pag. 122). Alcoolul primar care se obține astfel, *butanolul-1*, servește ca solvent pentru lacuri și vopsele, de obicei sub formă de ester cu acid acetic.

2. Acidul cianhidric se adiționează la aldehide și cetone, dînd *cianhidrine* :

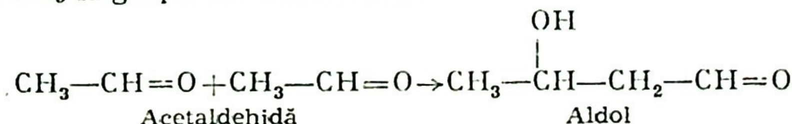




În loc de acid cianhidric curat se utilizează, de obicei, o soluție concentrată de cianură de sodiu NaCN, care se acidulează cu acid clorhidric sau sulfuric. Se pune astfel în libertate acid cianhidric.

3. Aldehidele și cetonele reacționează cu compușii organo-magnezieni, dînd produși de adiție care descompuși cu apa dau *alcooli*. Din aldehide se obțin astfel alcooli secundari, iar în cetone alcooli terțiari (vezi exemple la pag. 89).

4. *Reacții de condensare a aldehidelor și cetonelor între ele.* Două molecule de acetaldehidă reacționează între ele, în prezența acizilor sau bazelor servind drept catalizator, una din molecule adiționîndu-se prin grupa ei CH_3 la grupa CO a celeilalte :



Substanța astfel obținută este o aldehidă-alcool (o hidroxi-aldehidă) numită *aldol*. Reacția aceasta se numește o *condensare aldolică*.

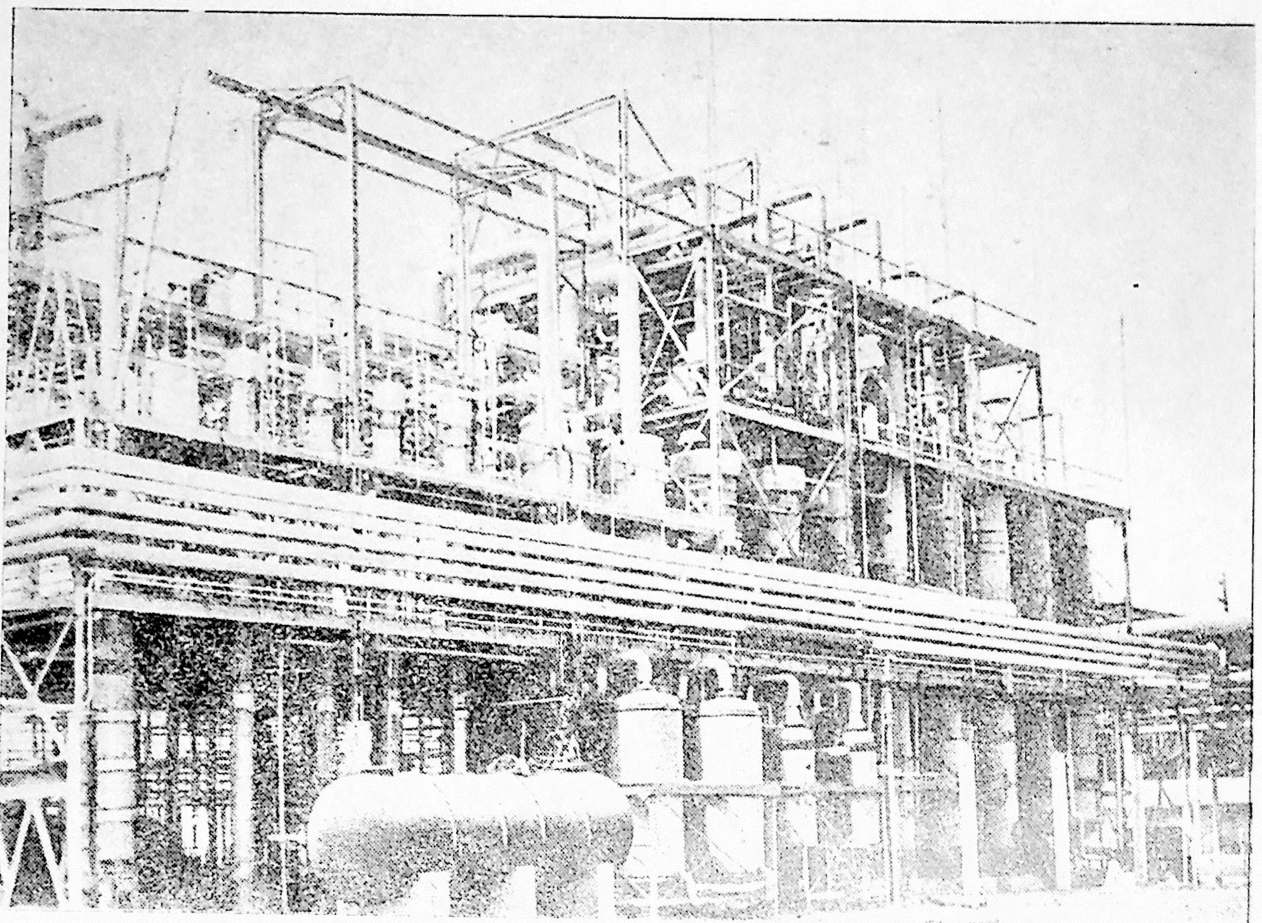
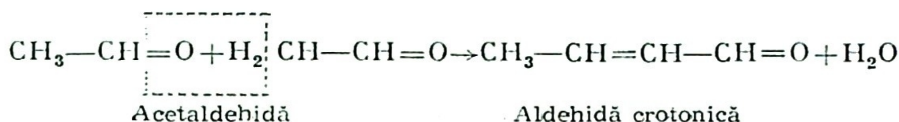


Fig. 21. Instalaţia de fabricare a butanolului, la combinatul chimic de la Işalniţa (Craiova)

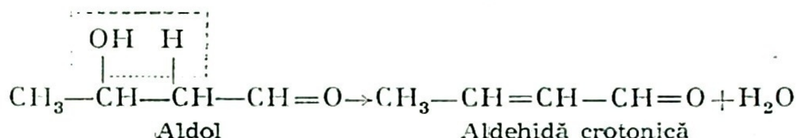
În condiții mai energice (catalizatori mai activi, temperatură mai ridicată) cele două molecule de acetaldehidă reacționează în mod diferit: se elimină o moleculă de apă și se obține o *aldehidă nesaturată* numită *aldehidă crotonică*. Reacția de acest tip se numește *condensare crotonică*:



$$CH_3—CH{=}O + H_2CH—CH{=}O \rightarrow CH_3—CH{=}CH—CH{=}O + H_2O$$

Acetaldehidă — Aldehidă crotonică

Este dovedit că în această reacție se formează întîi aldolul, care elimină apoi o moleculă de apă dînd produsul de condensare crotonică:



$$CH_3—CH(OH)—CH(H)—CH{=}O \rightarrow CH_3—CH{=}CH—CH{=}O + H_2O$$

Aldol — Aldehidă crotonică

Aldehidele și cetonele ce pot lua parte la aceste reacții pot fi variate în cele mai diverse moduri. Este însă necesar ca una din ele să posede o grupă CO reactivă, iar cealaltă o grupă CH vecină cu grupa CO (grupa CO „activează" grupa CH vecină).

5. *Condensări cu compuși aromatici.* Compușii aromatici se condensează cu compușii carbonilici, în prezență de acizi sau baze, dînd diverși produși de substituție la nucleu. Cel mai important exemplu îl constituie reacția dintre fenol și formaldehidă, prin care se obține *bachelita*, o rășină sintetică.

Dacă se încălzește la temperatură moderată fenol cu soluție de formaldehidă, folosind drept catalizator hidroxidul de sodiu, se elimină apă și rezultă un produs *macromolecular* solid, numit *bachelită* A. Bachelita A se înmoaie la încălzire (este termoplastică) și este solubilă în acetonă.

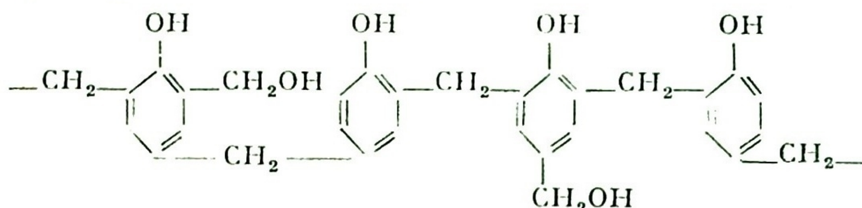
EXPERIENȚĂ. *Obținerea bachelitei A.* Într-un pahar mic se introduc 2 g fenol și 3 ml soluție formaldehidă 40%. Se adaugă 5—6 picături soluție apoasă de NaOH 40%. Amestecul se încălzește pe sită, agitînd cu un termometru. După ce toată apa se evaporă, se ridică temperatura și se menține la 140° timp de 1—2 minute. Se formează un produs de consistența mierii, care se scurge pe o sticlă de ceas sau pe o placă metalică. Se solidifică rapid, dînd o masă solidă de *bachelită A*.

Dacă bachelita A este încălzită, un timp scurt, la circa 150°, procesul de condensare avansează, obținîndu-se *bachelită C*. Bachelita C este o masă dură, cu foarte bună rezistență mecanică. Ea nu se înmoaie la încălzire (este *termorigidă*) și nu se dizolvă în nici un solvent.

Bachelita este una din cele mai importante rășini sintetice și se fabrică industrial în mari cantități. Pentru confecționarea de obiecte, bachelita A se amestecă cu materie de umplutură (de exemplu cu făină de lemn sau pulberi minerale). Prin comprimare în forme de oțel încălzite la circa 150°, rășina se topește întîi, după care se solidifică prin autocondensare.

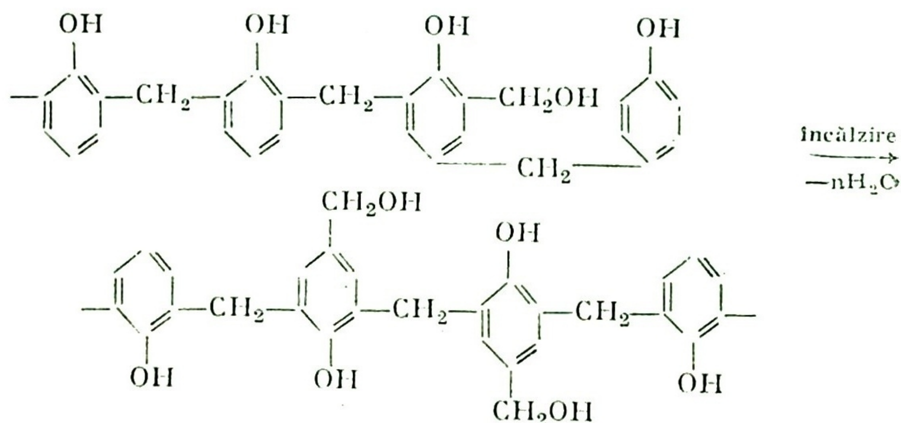
Datorită proprietăților ei mecanice bune și proprietății electrice izolante, bachelita a găsit numeroase utilizări, în special în domeniul electrotehnicii (dulii pentru becuri electrice, întrerupătoare electrice etc.).

În condițiile procesului de formare a bachelitei A, fenolul reacționează cu formaldehida în două moduri. Unele molecule de fenol pierd, din pozițiile *orto* și *para*, atomi de hidrogen, care se combină cu oxigenul formaldehidei formînd apă. Prin aceasta iau naștere *macromolecule* alcătuite din nuclee aromatice ce sînt legate între ele, în pozițiile *orto* și *para*, prin intermediul grupelor CH_2 provenite de la formaldehidă. Al doilea tip de reacție este o adiție a grupelor C—H din pozițiile *orto* și *para* ale fenolului, la grupa carbonil a formaldehidei. În modul acesta apar grupe CH_2OH legate de nucleele aromatice :

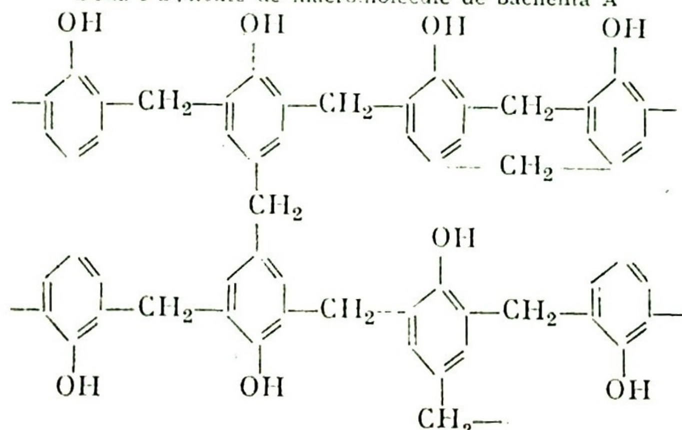


Un fragment dintr-o macromoleculă de bachelită A

La încălzirea bachelitei A se elimină apă între grupele CH_2OH ale unor macromolecule și nucleele aromatice ale altora. Se realizează astfel legături transversale între catenele macromoleculare, ducînd la macromolecule tridimensionale, uriașe, de bachelită C:



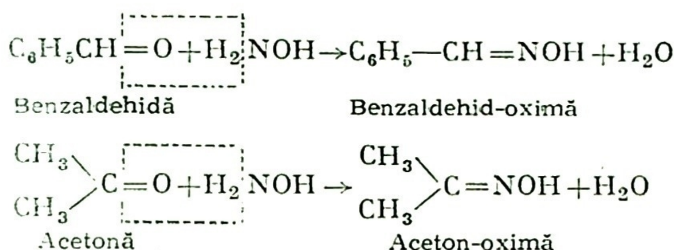
Două fragmente de macromolecule de bachelită A



Fragment dintr-o macromoleculă de bachelită C

Rășinile ce rezultă din fenol și formaldehidă se deosebesc de compușii macromoleculari întîlniți pînă acum prin aceea că nu se formează prin reacții de polimerizare (adiții la duble legături C═C), ci prin *reacții de policondensare*, în care are loc eliminare de molecule de apă.

6. *Condensări cu compuși ai azotului.* Grupa carbonil din aldehide și cetone se condensează ușor, prin eliminare de apă, cu numeroși compuși azotați, cum sînt amoniacul, aminele, hidrazina etc. Aici dăm ca exemplu condensarea unei aldehide și a unei cetone cu hidroxilamina. Substanțele rezultate se numesc *oxime* :



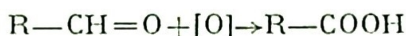
$$C_6H_5CH{=}O + H_2NOH \rightarrow C_6H_5{-}CH{=}NOH + H_2O$$

Benzaldehidă Benzaldehid-oximă

$$(CH_3)_2C{=}O + H_2NOH \rightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + H_2O$$

Acetonă Aceton-oximă

Reacții specifice aldehidelor. 1. *Oxidarea aldehidelor.* Aldehidele se pot oxida (ele au deci proprietăți reducătoare). În această reacție rezultă acizi carboxilici :



$$R{-}CH{=}O + [O] \rightarrow R{-}COOH$$

(Cetonele pot fi și ele oxidate, dar în acest caz moleculele lor se rup.)

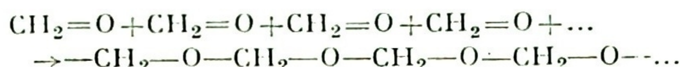
Sînt două căi principale prin care se pot oxida aldehidele la acizi : *a.* în soluție apoasă cu agenți oxidanți (de ex. cu permanganat de potasiu sau o soluție alcalină de săruri de metale grele : cupru bivalent sau argint) ; *b.* în absența apei, cu oxigen pur sau cu aer. Oxidarea unei substanțe cu molecule O_2 se numește, după cum se știe, *autoxidare*.

EXPERIENȚĂ. *Oxidarea formaldehidei cu o sare de argint.* Într-o eprubetă se introduc circa 10 ml dintr-o soluție concentrată de azotat de argint, $AgNO_3$. Peste aceasta se picură o soluție de hidroxid de sodiu, pînă ce se precipită oxidul de argint, Ag_2O și apoi o soluție de amoniac pînă acesta se dizolvă. În soluția limpede astfel obținută se toarnă 3 ml soluție de formaldehidă 40%. Se încălzește încet eprubeta pînă la aproximativ 80°. Pe peretele eprubetei se depune o oglindă de argint.

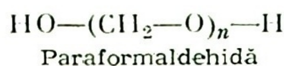
EXPERIENȚĂ. *Autoxidarea benzaldehidei* Lăsăm pe o sticlă de ceas cîteva picături de benzaldehidă, timp de 12 ore, la aer. Benzaldehida se transformă în *acid benzoic* (care poate fi recunoscut după p.t.=121°).

2. *Polimerizarea aldehidelor.* Formaldehida nu poate fi păstrată în stare pură decît în condiții speciale, deoarece are o mare tendință de a se polimeriza. Se cunosc mai mulți polimeri de formaldehidă, ce diferă prin gradul de polimerizare. Unul dintre aceștia este *paraformaldehida*, o pulbere albă, amorfă, care se fabrică prin evaporarea în vid a soluției apoase

de formaldehidă. Paraformaldehida rezultă printr-o reacție de adiție „cap la coadă" a mai multor molecule de formaldehidă :

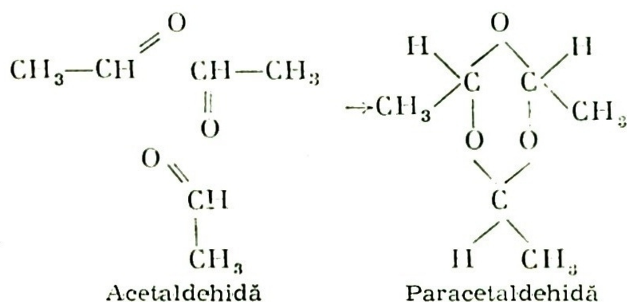


Marginile catenei care ia astfel naștere sînt legate de un atom de hidrogen și de o grupă OH, provenind dintr-o moleculă de apă. Formula completă a paraformaldehidei este deci :



în care gradul de polimerizare n este relativ mic (10 pînă la 50). Paraformaldehida, încălzită la circa 150°, se depolimerizează dînd formaldehida gazoasă.

Omologii formaldehidei, de exemplu acetaldehida, se polimerizează, în prezența urmelor de acizi, dînd trimeri ciclici :



Aldehidele aromatice, cum este benzaldehida, C_6H_5—CHO (la fel și cetonele) nu se polimerizează.

Aldehide și cetone mai importante. Dintre toate aldehidele, aceea care se fabrică în cele mai mari cantități este *formaldehida* sau *metanalul* CH_2O. După cum s-a arătat, formaldehida se obține prin dehidrogenarea catalitică a metanolului și se utilizează de obicei sub forma soluției apoase sau sub formă de polimeri inferiori (paraformaldehidă).

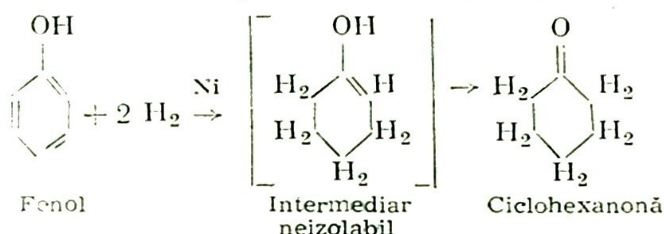
Principala utilizare a formaldehidei este fabricarea rășinilor sintetice de tipul bachelitei. Formaldehida este un toxic puternic pentru microorganisme și, de aceea, servește ca dezinfectant, fie în stare de gaz (obținut prin încălzirea paraformaldehidei pe o placă metalică) fie ca soluție apoasă (formol). Soluția de formaldehidă servește și pentru conservarea preparatelor anatomice. Formaldehida este de asemenea o materie primă pentru sinteza a numeroase substanțe, în laborator și în industrie.

Acetaldehida sau *etanalul*, CH_3—CHO, se obține industrial din acetilenă, prin adiție de apă în prezența sulfatului de mercur, în modul arătat mai sus. Acetilena se obține, la rîndul ei, fie din metan la temperatură ridicată, fie din carbură de calciu (fabricată din var și cărbune în cuptorul electric). Acetaldehida obținută din acetilenă este deci un

produs ieftin. Principala utilizare a acetaldehidei este transformarea eĭ în acid acetic prin oxidare.

Acetona se obține, în mari cantități, împreună cu fenol, prin procedeul oxidării izopropilbenzenului (vezi pag. 95). Ea este utilizată pe scară mare ca solvent pentru lacuri și vopsele și ca solvent pentru acetilenă (în butelii de oțel speciale, umplute cu material anorganic poros).

Ciclohexanona, folosită ca materie primă în industria fibrelor sintetice, este fabricată prin hidrogenarea catalitică a fenolului :



Fenol — Intermediar neizolabil — Ciclohexanonă

Reacția aceasta este aplicată în uzina de fibre sintetice de la Săvinești, lingă Piatra Neamț.

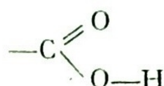
EXERCIȚII

1. *Scrieți ecuația stoechiometrică a oxidării alcoolului etilic cu bicromat de potasiu în mediu acid.*
(Indicație : se va ține seama că are loc un proces de oxido-reducere.)
2. *Ce reacții cunoașteți pentru obținerea acetonei din propenă?*
3. *Prin ce metodă se poate obține industrial butanol-1 folosind ca materie primă metanul ?*
4. *Prin ce procedee se poate prepara acroleina ?*
5. *Scrieți ecuațiile chimice ale condensărilor aldolice și crotonice dintre două molecule de :*
   a. *propionaldehidă ;*
   b. *benzaldehidă ;*
   c. *acetonă.*
6. *Un compus organo-magnezian aflat în soluție de eter anhidru este tratat cu o cantitate echimolară de aldehidă alifatică dizolvată în eter. După hidroliza amestecului de reacție rezultă 32 g 1-fenilpropanol-1,* C_6H_5—CHOH—CH_2—CH_3.
   a. *Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.*
   b. *Calculați randamentul global al transformării știind că s-au consumat 29 g aldehidă.*
7. *Știind că unghiul de valență al oxigenului este apropiat de unghiul de valență al carbonului (105°, față de 109°), repre-*
unghiul de valență al carbonului (105°, față de 109°), repre-
acetaldehidei.

CAPITOLUL XIII

ACIZI CARBOXILICI

Grupa carboxil. Combinațiile care conțin grupa *carboxil* :



au caracter acid, fiindcă această grupă cedează ușor un proton (vezi mai departe). Acizii carboxilici sînt mult răspîndiți în natură, în stare liberă sau ca derivați (mai ales esteri). Ei se obțin și în numeroase sinteze.

Acidul acetic diluat, *oțetul*, ce ia naștere prin „oțetirea" vinului, era cunoscut din antichitate (în limba latină, *acetum*, oțet). Multe materiale vegetale (de ex. fructele acre) conțin acizi organici. Grăsimile, mult răspîndite în natură, sînt derivați (esteri) ai unor acizi superiori.

Nomenclatură. Clasificare. Numele acizilor se formează fie adăugînd terminația *oic* la numele hidrocarburii saturate corespunzătoare, de exemplu *metanoic, etanoic, heptanoic* etc., fie adăugînd cuvîntul *carboxilic* la numele hidrocarburii conținînd în moleculă un atom de carbon mai puțin. În afară de aceste numiri „oficiale" sînt mult utilizate și unele numiri comune, de exemplu :

HCOOH	CH_3—COOH	C_6H_5—COOH
Acid formic (acid metanoic)	Acid acetic (acid etanoic)	Acid benzoic (acid benzen-carboxilic)

În funcție de natura radicalului hidrocarbonat de care este legată grupa carboxil, acizii se clasifică în *acizi saturați, acizi nesaturați* și *acizi aromatici*. După numărul grupelor carboxil din moleculă, acizii se împart în *acizi monocarboxilici, acizi dicarboxilici, acizi tricarboxilici* etc. În general, acizii cu mai mult de două grupe carboxil sînt numiți *acizi policarboxilici*. Mai jos sînt prezentate formulele și denumirile curente ale primilor termeni ai acestor clase de acizi.

Acizi saturaţi

monocarboxilici

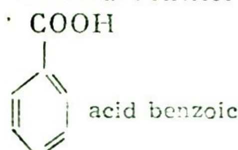
$HCOOH$	acid formic
CH_3COOH	acid acetic
CH_3CH_2COOH	acid propionic
$CH_3(CH_2)_2COOH$	acid butiric

dicarboxilici

$HOOC—COOH$	acid oxalic
$HOOCCH_2COOH$	acid malonic
$HOOC(CH_2)_2COOH$	acid succinic
$HOOC(CH_2)_3COOH$	acid glutaric
$HOOC(CH_2)_4COOH$	acid adipic

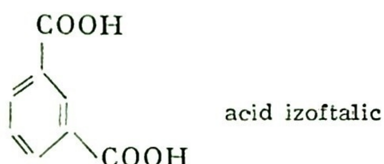
Acizi aromatici

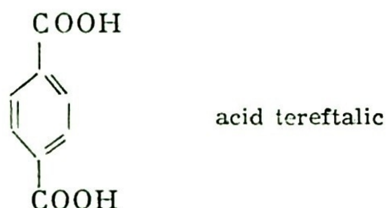
monocarboxilici



dicarboxilici



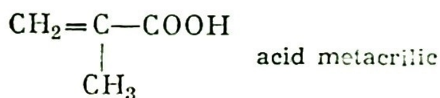




Acizi nesaturaţi

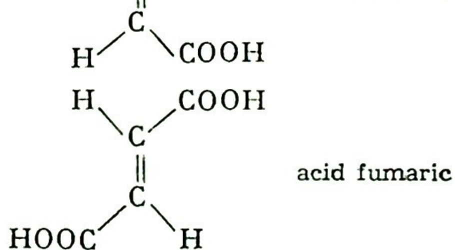
monocarboxilici





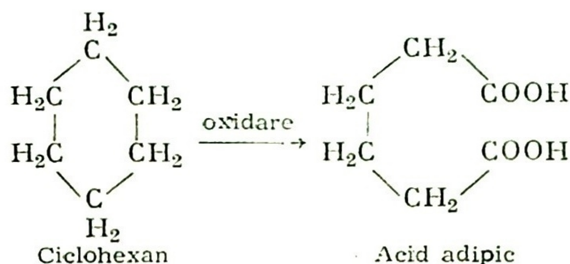
dicarboxilici





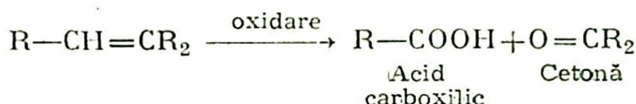
Metode de preparare. Există trei metode generale, mai importante pentru obţinerea acizilor carboxilici.

1. *Metoda oxidativă.* Foarte multe hidrocarburi dau prin oxidare, ca produși finali, acizi carboxilici. *Cicloalcanii* (și derivați ai lor : cicloalchene, alcooli și cetone) se transformă astfel în acizi dicarboxilici, prin ruperea ciclului :

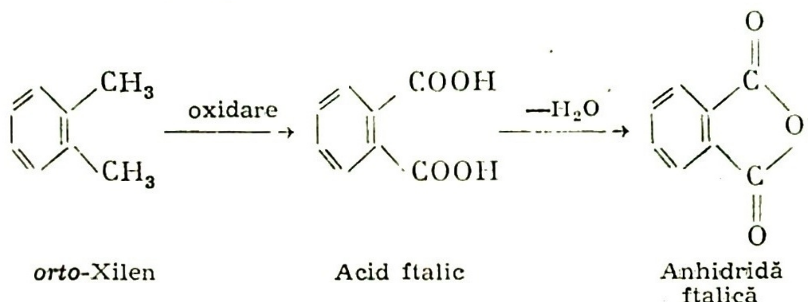


Oxidarea ciclohexanului se efectuează suflînd aer prin ciclohexan lichid, la circa 100°. Pentru a evita evaporarea ciclohexanului, se lucrează la o presiune de cîteva atmosfere.

Mai ușor se oxidează *alchenele*, la dubla legătură, cu agenți oxidanți ca acidul cromic în soluție apoasă (reacția a fost prezentată mai înainte, la pag. 36).



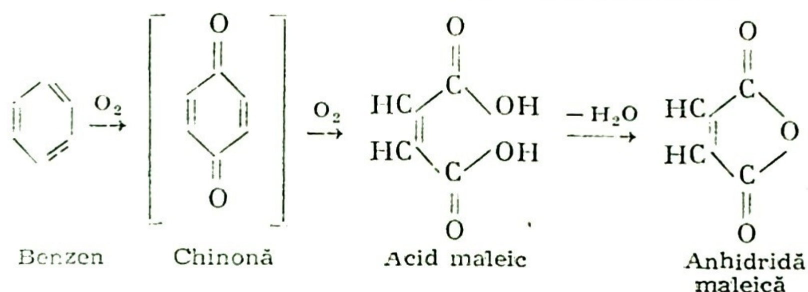
În prezența unui catalizator de pentoxid de vanadiu și la temperatură ridicată, *hidrocarburile aromatice* sînt oxidate la catena laterală sau chiar la nucleu. *orto*-Xilenul se transformă astfel în *acid ftalic* care, la temperatura înaltă a reacției, pierde o moleculă de apă dînd *anhidridă ftalică* :



Metoda aceasta pentru obținerea acidului ftalic se aplică industrial (de exemplu la combinatul chimic de la Brazi). În aceleași condiții se oxidează (tot la catena laterală) și ceilalți doi xileni ; din *meta*-xilen se obține *acid izoftalic,* iar din *para*-xilen, *acid tereftalic.*

Folosind condiții similare (temperatură ridicată, catalizator de pentoxid de vanadiu) se realizează și ruperea prin oxidare a nucleului aromatic. Din naftalină rezultă astfel acid ftalic, respectiv anhidridă ftalică. Benzenul se transformă într-un acid dicarboxilic nesaturat, *acidul maleic,*

sau — mai exact — în *anhidridă maleică* ce ia naștere din acid prin eliminare de apă. Intermediar se formează, probabil, chinonă :

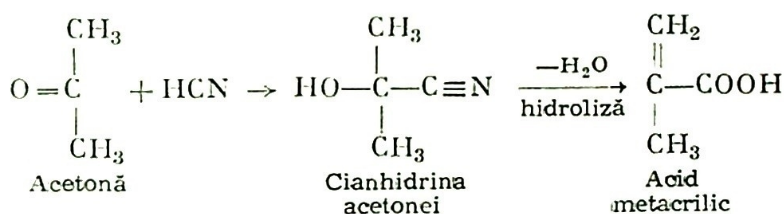


Reacția aceasta se aplică industrial pentru fabricarea anhidridei maleice.

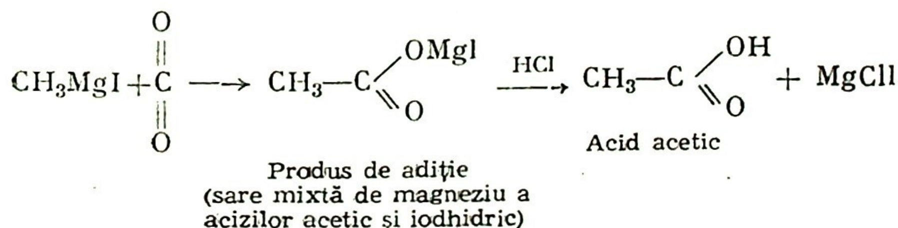
După cum s-a arătat mai înainte, alcoolii primari (pag. 92) și aldehidele (pag. 125) dau prin oxidare acizi carboxilici.

2. *Metoda hidrolizei.* Derivații acizilor carboxilici, de exemplu clorurile acide (R-COCl), esterii (R-COOR′), nitrilii (R-CN), anhidridele (R-CO-O-OC-R), dau prin hidroliză acidă sau bazică acizi carboxilici. O aplicație importantă este hidroliza grăsimilor în scopul fabricării săpunului (grăsimile sînt esteri de acizi superiori cu glicerină). Cum reacția aceasta este cunoscută și folosită de multă vreme, termenul *saponificare* este utilizat adesea în loc de *hidroliză.*

Un exemplu de hidroliză de nitril îl găsim la fabricarea *acidului metacrilic.* Se pornește de la acetonă, care se transformă în cianhidrină. Aceasta, tratată cu acid sulfuric concentrat, se saponifică la grupa CN și totodată elimină o moleculă de apă :



3. *Din compuși organo-metalici.* Compușii organo-metalici, cum sînt, de exemplu, compușii organo-magnezieni, dau cu bioxidul de carbon săruri mixte ale acizilor carboxilici și hidracizilor halogenilor. Din aceste săruri mixte, se obțin acizi carboxilici prin acidulare :



Proprietăți fizice. Primii termeni ai seriei acizilor monocarboxilici saturați sînt substanțe lichide la temperatura camerei ; termenii superiori sînt solizi. Acidul acetic cristalizează la rece, de aceea acidul pur este numit *acid acetic glacial.*

Acidul formic și acidul acetic au un miros înțepător caracteristic. Termenii mijlocii ai seriei au un miros neplăcut puternic.

Acidul formic, acidul acetic și acidul propionic sînt solubili în apă în orice proporție. Pe măsură ce restul hidrocarbonat se mărește, solubilitatea în apă scade, căci ea este datorată numai grupelor carboxil care formează legături de hidrogen cu moleculele de apă.

Acidul benzoic este o substanță albă, cristalină, insolubilă în apă.

Acidul acrilic și *acidul metacrilic* sînt substanțe lichide. Primul este miscibil cu apa în orice proporție.

Acizi dicarboxilici sînt toți solizi la temperatura camerei. Solubilitatea lor în apă este în general redusă (excepție fac acizii malonic, glutaric și maleic, care sînt ușor solubili).

Proprietăți chimice. 1. *Ionizarea acizilor carboxilici.* În stare pură, acizii carboxilici nu sînt ionizați decît în măsură foarte redusă. La dizolvare are însă loc o reacție cu apa (care se comportă ca o bază), formîndu-se ioni de hidroniu și anioni ai acidului, de exemplu :



$$CH_3—COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H_3O^+$$

Reacția aceasta se produce pînă la stabilirea unui echilibru chimic. Echilibrul este cu atît mai deplasat spre dreapta, cu cît soluția este mai diluată. În soluție 1 molară acidul acetic este ionizat numai în proporție de 0,4% ; în soluție 0,1 molară este ionizat 1,35%. Restul de acid pînă la 100% este dizolvată în soluție sub formă de molecule neionizate, $CH_3—COOH$.

Se numește *grad de ionizare*, α, raportul dintre numărul de molecule ionizate și numărul total de molecule de acid din soluție :

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule ionizate}}{\text{numărul total de molecule}}$$

Gradul de ionizare se determină prin măsurarea conductibilității electrice a soluției apoase a acidului și prin alte metode. În soluție 1 molară, gradul de ionizare al acidului acetic este deci 0,004 ; în soluție 0,1 molară α este 0,0135. Gradul de ionizare crește deci la diluarea soluției.

Vom aplica legea maselor în cazul ionizării acizilor, de exemplu pentru ionizarea acidului acetic (reamintim că legea maselor este valabilă numai în cazul soluțiilor diluate) :

$$\frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\,[H_2O]} = K$$

Concentrația apei fiind foarte mare în comparație cu cea a acidului acetic, variația ei poate fi neglijată. Ea poate fi scrisă alături de constanta K :

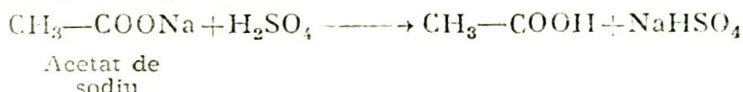
$$\frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K[H_2O]$$

Notînd produsul constant $K[H_2O]$ cu K_a, obținem o expresie mai simplă a legii maselor aplicată la ionizarea acizilor :

$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_a$$

Constanta de echilibru K_a, numită *constantă de aciditate,* este independentă de concentrația soluției, dar firește dependentă de temperatură. De obicei K_a se măsoară la 25°. Constanta de aciditate este o măsură a tăriei acizilor. Cu cît un acid este mai tare, cu atît K_a este mai mare.

2. *Tăria acizilor carboxilici.* Acizii carboxilici sînt acizi slabi în comparație cu acizii minerali cum sînt hidracizii halogenilor, acidul sulfuric, acidul azotic etc. De aceea acizii carboxilici sînt puși în libertate, din sărurile lor, de către acești acizi minerali :

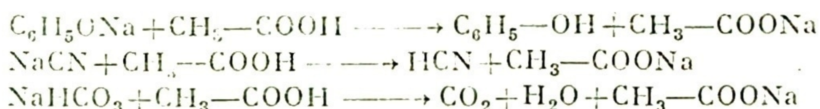


$$CH_3—COONa + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3—COOH + NaHSO_4$$

Acetat de sodiu

Acizii carboxilici sînt totuși acizi destul de tari pentru a schimba culoarea anumitor indicatori. Ei înroșesc hîrtia albastră de *turnesol* și decolorează soluția de *fenolftaleină* (care este roșie în prezența bazelor).

Există și acizi mult mai slabi decît acizii carboxilici, de exemplu fenolii, acidul carbonic, acidul cianhidric și alții. Acești acizi sînt puși în libertate din sărurile lor de către acizii carboxilici, de exemplu :



$$C_6H_5ONa + CH_3—COOH \longrightarrow C_6H_5—OH + CH_3—COONa$$
$$NaCN + CH_3—COOH \longrightarrow HCN + CH_3—COONa$$
$$NaHCO_3 + CH_3—COOH \longrightarrow CO_2 + H_2O + CH_3—COONa$$

3. *Derivați funcționali ai acizilor carboxilici.* O categorie foarte importantă de reacții ale acizilor carboxilici o formează acele reacții prin care ei se transformă în derivați funcționali, cum sînt clorurile acide, esterii, amidele. Aceste proprietăți vor fi tratate în capitolul următor.

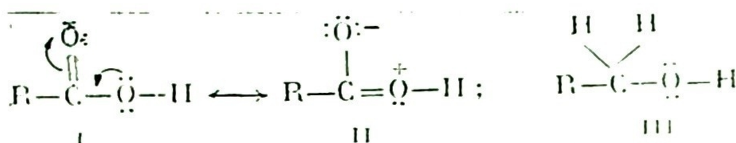
Structura grupei carboxil. Între formula unui acid carboxilic și a unei cetone există aparent o mare asemănare. Ambii compuși conțin o grupă carbonil, C=O :



În timp însă ce grupa carbonil din cetone este capabilă să adiționeze un mare număr de reactanți (vezi pag. 121), grupa carbonil a carboxilului nu ia parte decît în condiții foarte speciale la reacții de adiție. Diferența aceasta de reactivitate se explică prin structura electronică deosebită a celor două grupe.

În grupa carbonil, electronii de legătură sînt atrași mai puternic spre atomul de oxigen, care este mai electronegativ decît atomul de carbon. Atomul de carbon este astfel polarizat pozitiv, fiind capabil să adiționeze

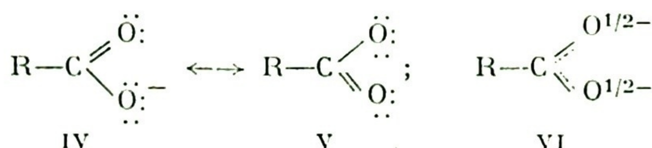
grupe polarizate negativ, cum este grupa CN din acidul cianhidric sau radicalul R din compușii organo-magnezieni (RMgX). În cazul grupei carboxil deficitul de electroni de la atomul de carbon este compensat chiar în interiorul grupei, datorită vecinătății electronilor neparticipanți de la atomul de oxigen al grupei OH. Deplasările acestea de electroni sînt indicate în formula I prin două săgeți curbe. Dacă deplasările ar fi complete, carboxilul ar avea structura II :



În realitate deplasarea electronilor neparticipanți, în sensul indicat mai sus, este numai parțială. Repartiția electronilor nu corespunde nici formulei I nici formulei II, ci este intermediară. Fenomenul acesta poartă numele de *rezonanță* sau *mezomerie* (uneori și *conjugare*). Pentru reprezentarea sa se folosește săgeata cu două vîrfuri. Formulele I și II nu reprezintă două substanțe diferite, ci tind să ne dea o imagine despre repartiția electronilor în molecula aceleiași substanțe. Astfel de formule sînt numite *formule mezomere*.

Datorită rezonanței carboxilului, atomul de oxigen carbonilic se îmbogățește în electroni (devine mai negativ), iar atomul de oxigen hidroxilic devine mai pozitiv (v. formula II). De aceea protonul de la oxigenul hidroxilic este atras mai slab și deci cedat mai ușor unei baze, decît de exemplu într-un alcool (formula III), în care o asemenea rezonanță nu este posibilă.

Prin pierderea unui proton, grupa carboxil se transformă în *ionul de carboxilat*. În acest anion se produce o deplasare de electroni similară cu aceea din grupa carboxil, dar mult mai pronunțată. Perechea de electroni neparticipanți este egal distribuită între cei doi atomi de oxigen :



De aceea, în locul formulelor IV și V se poate folosi o singură formulă VI, în care sarcina negativă a ionului este reprezentată ca egal repartizată între doi atomi de oxigen.

S-au putut măsura distanțele între atomul de carbon, și cei doi atomi de oxigen în ionul de formiat, $HCOO^-$, din formiatul de sodiu, HCOONa, și s-a găsit că sînt egale între ele. Aceasta arată că cele două legături carbon-oxigen sînt identice. Pe de altă parte, s-a găsit că în acidul formic liber una din distanțele CO este puțin mai mare decît cealaltă.

Acizi carboxilici mai importanți. *Acidul formic,* HCOOH, primul termen al seriei omologe a acizilor monocarboxilici și totodată cel mai simplu dintre acizi, se deosebește de ceilalți acizi atît prin modul de obținere, cît și prin proprietăți.

Se obține formiat de sodiu din oxid de carbon și hidroxid de sodiu, la 200°C și 15 atm :



$$CO + NaOH \rightarrow HCOONa$$

Din formiatul de sodiu se pune în libertate acidul formic cu acid sulfuric, la rece.

Căldura, lumina ultravioletă și metalele fin divizate din grupa platinei descompun acidul formic în bioxid de carbon și hidrogen :



$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

Spre deosebire de omologii săi, acidul formic are proprietăți reducătoare, de exemplu reduce permanganatul de potasiu, în soluție slab bazică (adică poate fi oxidat cu acest reactiv).

Cu acidul sulfuric concentrat, la slabă încălzire, acidul formic se descompune în oxid de carbon și apă :



$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Acidul acetic, CH_3COOH, se obține din vin sau din alcool industrial diluat cu apă, prin fermentare cu un microorganism numit *Bacterium aceti*. În procedeul industrial se lasă să curgă încet vinul sau alcoolul diluat peste talaș de lemn de fag conținut în mari butii de lemn, bine aerisite. Acidul acetic comestibil, oțetul astfel obținut, are un conținut de 3—6% acid acetic.

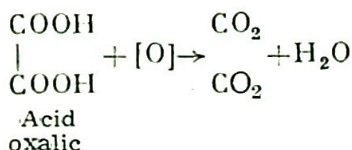
Așa-numita „esență de oțet" este o soluție de circa 70% acid acetic, obținută de obicei prin distilarea unui subprodus, așa-numitul oțet de lemn, format la distilarea uscată a lemnului.

Pentru scopuri industriale se obține acid acetic, în mari cantități, din acetaldehidă, prin oxidare cu aer sau oxigen, așa cum s-a arătat înainte (pag. 125).

Acidul acetic servește pentru prepararea sărurilor, de exemplu acetații de sodiu și de plumb, și a esterilor, cum sînt acetații de etil, butil și alții.

Acidul oxalic (carboxilii în poziția 1,2) este primul termen al seriei omologe a acizilor dicarboxilici și singurul acid posibil cu carboxili legați unul de altul.

Acidul oxalic formează cristale cu p.t. 189° (anhidru) : din apă cristalizează cu două molecule de apă. Spre deosebire de omologii săi superiori este (ca și acidul formic) un agent reducător, fiind oxidat de permanganatul de potasiu în soluție acidă.

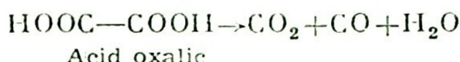


$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + [O] \rightarrow \begin{array}{l} CO_2 \\ \\ CO_2 \end{array} + H_2O$$

Acid oxalic

Reacția aceasta fiind cantitativă, acidul oxalic este folosit în chimia analitică.

Încălzit cu acid sulfuric concentrat, acidul oxalic se descompune în bioxid de carbon, oxid de carbon și apă :



$$HOOC—COOH \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

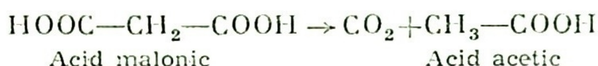
Acid oxalic

Acidul oxalic dă cu sărurile solubile de calciu, un precipitat alb de oxalat de calciu, $(COO)_2Ca$. Această reacție este foarte sensibilă și servește la recunoașterea și determinarea cantitativă a ionilor de calciu : reactivul folosit de obicei pentru precipitare este oxalatul de amoniu, $(COONH_4)_2$.

Acidul oxalic și sărurile sale solubile sînt toxice.

În afara utilizărilor în chimia analitică, acidul oxalic mai este folosit în vopsitoria textilă și în industria organică de sinteză.

Acidul malonic se descompune, la topire, în acid acetic și bioxid de carbon (reacția este numită *decarboxilare)* :



$$HOOC—CH_2—COOH \rightarrow CO_2 + CH_3—COOH$$

Acid malonic — Acid acetic

Această reacție de decarboxilare este caracteristică pentru toți acizii cu carboxilii în poziția 1,3 și are aplicații importante în sinteze organice.

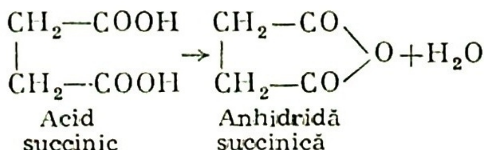
EXPERIENȚE. *a. Decarboxilarea acidului malonic.* Se folosește o instalație similară celei din figura 22 (pag. 118). În eprubeta *a* (v. figura) se introduc 1—2 g acid malonic. Gîtul eprubetei se înfășoară cu hîrtie de filtru udă. Fundul eprubetei se încălzește la flacără pînă la topirea acidului. Se observă o degajare de gaz care nu arde și nu întreține arderea (CO_2). Se montează tubul îndoit și acesta se introduce în eprubeta *b*, care conține 3—4 ml apă de var. Bioxidul de carbon degajat dă cu apa de var un precipitat $CaCO_3$. Reziduul din eprubeta *a* are mirosul caracteristic de acid acetic.

(Apa de var se prepară prin agitarea cîtorva grame de var proaspăt stins cu apă, și decantare soluției limpezi.)

b. Descompunerea acidului formic. Se folosește aceeași instalație ca mai sus. În eprubeta *a* se introduc 2—3 ml acid formic conc. și se adaugă cu grijă 3—4 ml H_2SO_4 conc. Se observă o degajare de gaz care poate fi aprins la capătul tubului ; arde cu flacără albastră caracteristică pentru oxidul de carbon. Cu apa de var gazul degajat nu dă nici o reacție.

c. Descompunerea acidului oxalic. În eprubeta *a* se introduc 2—3 g acid oxalic și se adaugă 3—4 ml H_2SO_4 conc. Se încălzește la flacără pînă ce se observă degajare puternică de gaz. Gazul aprins la capătul tubului arde cu flacără albastră, dar mai palidă decît în experiența de la punctul *b* ; flacăra se stinge ușor (oxidul de carbon este diluat cu bioxid de carbon). Gazul introdus peste apa de var dă un precipitat de $CaCO_3$.

Acidul succinic (carboxilii în poziția 1,4) elimină apă la încălzire, în special în prezența unor substanțe care se combină cu apă, cum este anhidrida acetică. Se formează *anhidrida succinică,* o substanță care conține un ciclu de cinci atomi, dintre care unul de oxigen.

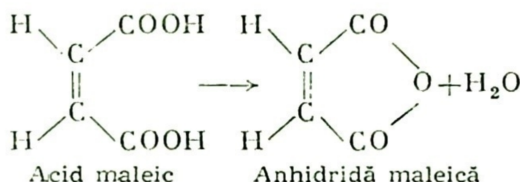


Acidul ftalic are ca și acidul succinic carboxilii în poziția 1,4. Prin încălzire acidul ftalic trece ușor în anhidrida sa, care conține, ca și anhidrida succinică, un ciclu de cinci atomi. Acizii cu carboxilii în poziția 1,5 reacționează în mod similar, dînd anhidride cu cicluri de șase atomi.

Anhidrida acidului ftalic este folosită în industrie în cantități mari pentru obținerea de rășini sintetice (rășini gliptalice). Din anhidridă ftalică se fabrică de asemenea coloranți importanți.

Acidul metacrilic este intermediarul principal al fabricării sticlei organice numită plexiglas.

Acidul maleic are carboxilii în poziția *cis*. (După cum știm, legătura dublă nu permite rotația dublă a atomilor ; aceasta explică existența izomeriei *cis-trans*.) La încălzire, acidul maleic se transformă în anhidrida sa, o substanță solidă, albă :



Acid maleic Anhidridă maleică

Anhidrida maleică servește la fabricarea de rășini sintetice.

Acidul fumaric este izomerul *trans* al acidului maleic. Spre deosebire de acesta din urmă, el nu poate da anhidridă ciclică, deoarece cele două grupe carboxil sînt prea depărtate una de cealalată.

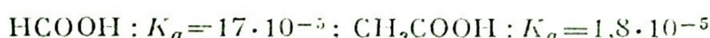
Acidul fumaric joacă un rol important în organism, ca intermediar al metabolismului hidraților de carbon.

Despre *acizii grași* (acizii monocarboxilici care se găsesc în grăsimi sub formă de esteri), și despre unele săruri ale lor, săpunurile, se va trata în capitolul următor, în cadrul studiului grăsimilor.

EXERCIȚII

1. *Ce acizi se obțin prin oxidarea următoarelor hidrocarburi :* a. *etilbenzen ;* b. *naftalină ;* c. *2-pentenă ?*
2. *Ce produși rezultă la oxidarea cu acid cromic a următoarelor alchene :* a. *2-metil-2-butenă ;* b. *3-metil-1-butenă ;* c. *2-metil-1-butenă ?*
3. *Arătați cum se pot obține următorii acizi, folosind reacții cunoscute și materiile prime indicate :*
   a. *acid succinic, pornind de la etenă ;*
   b. *acid malonic, pornind de la acid acetic.*
4. *Aplicînd principiul lui Le Chatelier, explicați de ce gradul de ionizare al acizilor crește la diluarea soluțiilor.*
5. a. *Ce relație matematică există între constanta de aciditate K_a, gradul de ionizare, α, și concentrația unui acid în soluție apoasă, ținînd seama de definițiile date acestor noțiuni ?*

b. *Folosind relația obținută la punctul precedent și valorile constantelor de aciditate date mai jos, să se calculeze gradele de ionizare ale soluțiilor 0,01 molare de acid formic și de acid acetic.*



$$HCOOH : K_a = 17 \cdot 10^{-5}; \; CH_3COOH : K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

(Indicație : *se consideră gradul de ionizare la 1 litru de soluție, notînd cu* c *concentrația — numărul total de moli de acid dintr-un litru de soluție, și cu* x *numărul de moli de acid ionizat dintr-un litru de soluție ; se poate scrie atunci :*

$$\alpha = \frac{x}{c}.$$)

6. *Scrieți reacția acidului formic și a acidului benzoic cu iodura de metil-magneziu.*
7. *Cum se poate separa un amestec de fenol (p.f. 183°), acid butiric (p.f. 163°) și* n-*butilbenzen (p.f. 183°) ?*
8. *Scrieți formule mezomere pentru următorii compuși :* a. *benzen ;* b. *nitrometan.*
9. *Scrieți formulele ionice ale oxalatului de calciu și oxalatului de amoniu.*
10. *Scrieți reacțiile care au loc în experiențele* a. b. *și* c *de la pag. 136.*
11. *Cum se comportă la încălzire acidul glutaric ?*
12. *Acidul succinic și acidul maleic formează amîndoi anhidride ciclice. Care din acești acizi va da mai ușor anhidridă și din ce cauză ?*
13. a. *Scrieți formulele de structură ale acizilor dicarboxilici avînd formula moleculară* $C_4H_4O_4$.

    b. *Ce dau acești acizi prin hidrogenare ?*

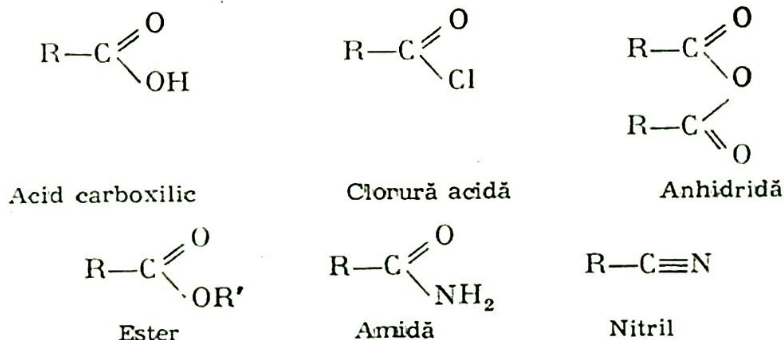
CAPITOLUL XIV

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Derivați funcționali. Se numesc *derivați funcționali* compușii ce iau naștere prin modificarea unei grupe funcționale, în reacția acesteia cu un compus anorganic sau organic. Prin hidroliza unui derivat funcțional se regenerează grupa funcțională.

Vom menționa ca exemplu esterii, derivați funcționali ai alcoolilor, ce iau naștere prin combinarea acestora cu acizi minerali și cu acizi organici. Alți derivați funcționali ai alcoolilor sînt eterii. Printre derivații funcționali ai aldehidelor și cetonelor se numără oximele, despre care s-a vorbit mai înainte (pag. 125).

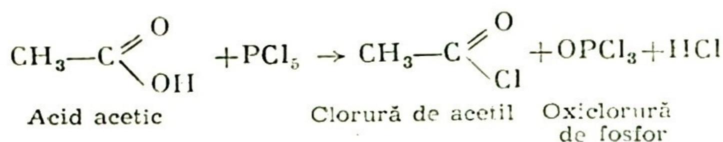
Acizii carboxilici dau naștere unui mare număr de derivați funcționali, dintre care unii foarte importanți. Cei mai mulți derivați funcționali ai acizilor carboxilici se formează prin înlocuirea grupei OH a carboxilului cu un atom sau o grupă de atomi diferiți. Mai jos sînt prezentate formulele generale ale principalilor derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

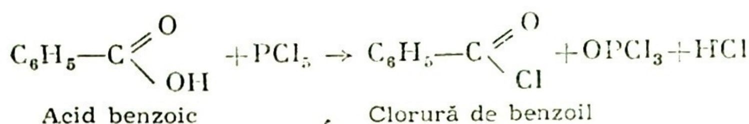


CLORURI ACIDE

Clorurile acide sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici care rezultă prin înlocuirea grupei OH a carboxilului cu un atom de clor.

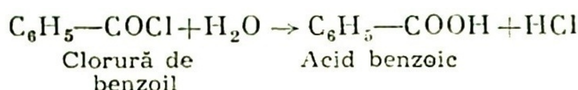
Clorurile acide pot fi obținute din acizi carboxilici și pentaclorură de fosfor :





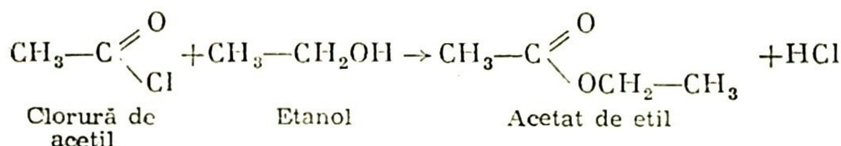
Clorurile acide sînt lichide incolore, cu miros puternic înțepător și sufocant, fumegătoare la aer (din cauza hidrolizei cu vapori de apă din atmosferă, ducînd la acid clorhidric). Punctele de fierbere sînt mai scăzute decît ale acizilor corespunzători (de ex. clorura de acetil, p.f. 51—52°, față de 118° la acidul acetic) ; aceasta se explică prin aceea că moleculele clorurilor acide nu sînt asociate prin legături de hidrogen, cum sînt cele ale acizilor carboxilici.

Clorurile acide reacționează energic cu apa, dînd acidul carboxilic corespunzător și acid clorhidric :



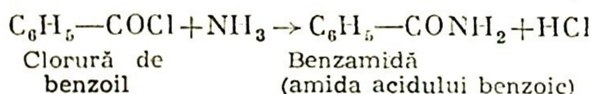
EXPERIENȚĂ. Într-o eprubetă conținînd circa 5 ml apă se introduc 3—4 picături de clorură de benzoil. Aceasta formează un strat uleios la fundul eprubetei. Amestecul se fierbe, agitînd din cînd în cînd, timp de 10—15 minute. Uleiul dispare, iar la răcire se depun cristale de *acid benzoic*, cu p.t. 121°.

Cu alccolii se formează esteri :



Cu fenolii în prezență de hidroxid de sodiu sau cu fenoxizi de sodiu, clorurile acide dau esteri ai fenolilor (vezi pag. 96).

Cu amoniacul se formează amide (derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care grupa OH este înlocuită cu grupa NH_2) :



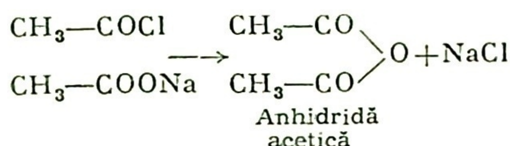
În această reacție se consumă de fapt două molecule de amoniac, căci este evident că acidul clorhidric ce ia naștere formează, cu o a doua moleculă de amoniac, clorură de amoniu.

Asemănătoare reacției cu amoniacul este reacția cu aminele primare și secundare, studiată mai înainte (pag. 112). Aminele acilate care rezultă sînt de fapt tot niște amide, substituite însă la azot.

Am văzut mai înainte (pag. 120) că clorurile acide reacționează cu hidrocarburile aromatice, în prezența clorurii de aluminiu, dînd cetone aromatice și acid clorhidric.

ANHIDRIDE DE ACIZI CARBOXILICI

Prin încălzirea clorurii de acetil cu acetat de sodiu se formează *anhidridă acetică :*



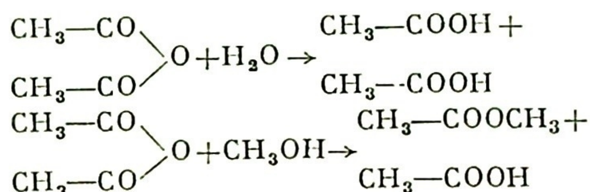
$$\begin{matrix} CH_3-COCl \\ CH_3-COONa \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O+NaCl$$

Anhidridă acetică

Acizii 1,4- și 1,5-dicarboxilici, cum sînt acizii succinic, maleic, ftalic și glutaric, dau anhidride prin simplă încălzire sau prin încălzire cu anhidridă acetică.

Anhidrida acetică este un lichid cu miros acru și înțepător, mai puțin agresiv însă decît acela al clorurii acide corespunzătoare. Anhidridele acizilor succinici și ftalic sînt substanțe solide inodore.

Reacțiile anhidridelor sînt mult asemănătoare cu ale clorurilor acide. Cu apa se regenerează acidul ; cu alcooli se formează esteri :



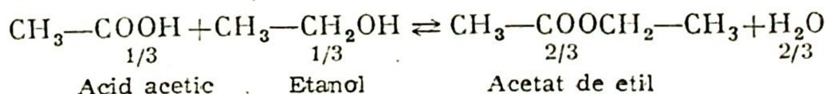
$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O+H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_3-COOH+ \\ CH_3-COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>O+CH_3OH \rightarrow \begin{matrix} CH_3-COOCH_3+ \\ CH_3-COOH \end{matrix}$$

După cum se vede în aceste reacții se formează, pe lîngă produsul de reacție propriu-zis, și o moleculă de acid acetic.

ESTERI

Metode de preparare. Se obțin esteri, după cum s-a arătat mai sus, în reacțiile alcoolilor sau fenolilor cu cloruri acide sau cu anhidride, uneori în prezență de baze. Metoda curentă pentru prepararea esterilor constă însă în combinarea directă a acizilor cu alcoolii (reacția de esterificare), de exemplu :



$$\underset{1/3}{CH_3-COOH}+\underset{1/3}{CH_3-CH_2OH} \rightleftarrows \underset{2/3}{CH_3-COOCH_2-CH_3}+\underset{2/3}{H_2O}$$

Acid acetic — Etanol — Acetat de etil

Există și esteri ai acizilor anorganici. Exemplele de astfel de esteri au fost întîlnite mai înainte : sulfatul acid de etil (pag. 88) și trinitratul glicerinei (pag. 94). Ca și esterii acizilor carboxilici, acești compuși sînt substanțe covalente, nu săruri ale acizilor anorganici (ei nu conduc deci curentul electric, nefiind ionizați).

1. *Reacția de esterificare este reversibilă.* Ea nu decurge cantitativ de la stînga la dreapta, ci se oprește atunci cînd se atinge *echilibrul chimic* dintre cele patru substanțe prezente în amestec. Dacă se pornește de la un mol de acid acetic și un mol de etanol, și se păstrează amestecul un timp suficient de lung pentru ca echilibrul să fie atins (eventual se încălzește), se obține un amestec care conține cîte două treimi de mol de ester și apă, și cîte o treime de mol de acid și alcool. Amestecînd produșii puri ai reacției de esterificare, esterul și apa, are loc transformarea inversă, adică *hidroliza* esterului. Dacă se pornește însă de la un mol de ester și un mol de apă, amestecul final va avea exact aceeași compoziție ca și cel rezultat la esterificare.

Aplicînd legea maselor la reacția de esterificare de mai sus, putem scrie :

$$K=\frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\ [H_2O]}{[CH_3COOH]\ [CH_3CH_2OH]}$$

Constanta de echilibru, K, variază cu temperatura (pentru că echilibrele se deplasează, spre dreapta sau spre stînga, cînd variază temperatura). De aceea trebuie indicată temperatura la care au fost determinate concentrațiile componentelor amestecului de echilibru. În cazul de față, proporția de echilibru dată mai sus este valabilă pentru 25°. La formarea esterilor, echilibrele nu variază decît cu temperatura și în prezenta discuție această variație poate fi neglijată.

Pentru a afla constanta de echilibru a reacției de formare (sau de hidroliză) a esterilor, înlocuim în ecuația legii maselor de mai sus concentrațiile prin valorile lor numerice :

$$K=\frac{2/3\times 2/3}{1/3\times 1/3}=4$$

2. *Deplasarea echilibrului în reacția de esterificare.* Din punct de vedere practic sîntem interesați, atunci cînd preparăm un ester, să obținem un randament cît mai mare de produs ; atunci cînd hidrolizăm un ester, să obținem cît mai mult alcool și acid. Randamentele de 2/3 mol ester (la esterificare) sau la 1/3 moli acid și alcool (la hidroliză) sînt evident nesatisfăcătoare.

Există două mijloace de a deplasa un echilibru (pentru a obține un randament mai mare în produsul dorit). Unul din ele constă în *a mări concentrația unuia din reactanți.* Dacă de exemplu într-o esterificare dorim să obținem mai mult ester, trebuie să mărim fie concentrația de acid, fie concentrația de alcool. Crescînd valoarea numitorului în ecuația de mai sus a legii maselor, trebuie să crească și valoarea numărătorului, pentru ca raportul K să rămînă constant. Dacă, pe de altă parte, vrem să hidrolizăm un ester, trebuie să folosim un exces de apă.

Cel de-al doilea mijloc pentru a deplasa un echilibru constă în *a îndepărta din amestec unul din produșii de reacție*, pe măsură ce el se formează. Dacă de exemplu alcoolul și acidul supuși esterificării, precum și esterul rezultat, au puncte de fierbere mult mai ridicate decît 100°, putem obține randamente în ester de aproape 100% dacă lucrăm în condiții în care apa ce se formează se evaporă continuu.

3. *Viteza reacției de esterificare.* Considerațiile de mai sus, bazate pe legea maselor, nu ne dau nici o indicație despre viteza de reacție, adică despre viteza cu care amestecul de reactanți se transformă în amestecul de echilibru de compoziție constantă. Unele reacții decurg cu viteză foarte mare sau mare, altele sînt lente. Reacția de esterificare face parte din cele din urmă. Un amestec de un mol acid acetic și un mol etanol, conservat la temperatura camerei, atinge compoziția de echilibru abia după cîțiva ani. Viteza de reacție *crește însă cu temperatura*. Amestecul de mai sus, încălzit la 150° (evident în recipiente ermetic închise), atinge compoziția de echilibru după cîteva zile.

Un alt mijloc de a mări viteza de reacție este *folosirea de catalizatori*. În cazul reacției de esterificare, acizii tari (sulfuric, clorhidric anhidru etc.) accelerează mult reacția. În prezența unei cantități mici de acid tare, echilibrul este atins în 3—4 ore (la temperatura de fierbere a etanolului, de 78°).

Amintim aici o regulă generală privind acțiunea catalizatorilor : *catalizatorii măresc viteza reacțiilor, dar nu deplasează echilibrele chimice.* Cu sau fără catalizator, compoziția la echilibru a amestecului de reacție este tot 1/3 alcool, 1/3 acid, 2/3 ester și 2/3 apă.

EXPERIENȚĂ. *Prepararea benzoatului de metil* (metodă rapidă cu exces de acid sulfuric). Într-un balon de 250 ml se dizolvă 15 g acid benzoic în 40 ml metanol. Se adaugă în porțiuni mici 11 ml H_2SO_4 conc., agitînd balonul pentru a amesteca lichidele. Amestecul se încălzește de la sine. Se adaptează la balon un refrigerent vertical cu bule, cu răcire cu apă, și amestecul se încălzește pe baia de apă la fierbere timp de 1/2 oră. Conținutul balonului se răcește și se toarnă peste 100 g gheață pisată. După topirea gheței, se separă, într-o pîlnie de separare, stratul superior de *benzoat de metil* care se spală de urmele de acid cu soluție de Na_2CO_3 50%, apoi cu apă. Se usucă pe clorură de calciu și se filtrează. Se obțin circa 10 g benzoat de metil brut, cu mirosul caracteristic de ester.

Proprietăți și utilizări ale esterilor. Există un număr foarte mare de acizi carboxilici și de asemenea un număr foarte mare de alcooli, de fenoli și de alți compuși conținînd grupe OH. în consecință, posibilitățile de formare ale esterilor, prin combinarea acizilor cu olcoolii, sînt extrem de numeroase.

Esterii acizilor monocarboxilici inferiori cu alcooli inferiori sînt lichide cu puncte de fierbere scăzute. Astfel, *acetatul de etil*, $CH_3COOCH_2CH_3$, are p.f. 78° (în timp ce acidul acetic are p.f. 118°, iar etanolul 78°). Punctul de fierbere relativ scăzut se explică prin faptul că moleculele esterilor, spre deosebire de ale acoolilor și ale acizilor, nu sînt asociate prin legături de hidrogen.

Esterii sînt insolubili în apă, dar miscibili cu hidrocarburile, cu alcoolii și eterii. Esterii acizilor cu alcoolii inferiori au un miros plăcut. Unii dntre ei sînt utilizați ca esențe artificiale. Mulți dintre esteri servesc ca solvenți, de exemplu *acetatul de butil*, $CH_3COOC_4H_9$, este folosit ca solvent pentru lacuri și vopsele.

Principala reacție a esterilor este reacția cu apa (hidroliza sau saponificarea), prin care se obțin alcoolul și acidul ce intră în compoziția esterului. Hidroliza esterilor se poate realiza cu acizi sau cu baze.

Ceruri. Sub numele de ceruri se cuprind diverse amestecuri de esteri ai acizilor monocarboxilici superiori cu alcooli monohidroxilici superiori, ambii cu catene normale și cu număr par de atomi de carbon în moleculele lor. În aceste amestecuri, alături de esteri, apar adesea și acizi sau alcooli liberi, sau chiar alcani. Cerurile sînt mult răspîndite în natură, atît în plante, ca straturi protectoare pe frunze (de ex. pe frunzele de varză sau de salată, pe acele de brad) sau pe fructe (mere), cît și în produse de origine animală.

Ceara de albine este un amestec de esteri ai alcoolilor $CH_3—(CH_2)_n—CH_2OH$ cu acizi $CH_3—(CH_2)_n—COOH$, conținînd 24—34 atomi de carbon în moleculele lor ($n=22—32$). Alături de acești esteri, apar și acizii liberi în proporție mai mică (10—15%).

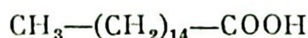
Lanolina, ceara de pe lîna de oaie, obținută prin extragere cu solvenți, este un amestec de esteri, alcooli și acizi. Pe lîngă acizii și alcoolii cu catenă normală de tipul celor din ceara de albine, lanolina conține alcooli și acizi cu structuri mai complicate.

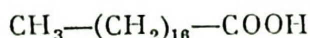
Grăsimi. Grăsimile constituie o clasă de esteri naturali, deosebit de importanți pentru viața animalelor și a plantelor și pentru industrie.

Toate grăsimile sînt esterii aceluiași alcool trihidroxilic (trioli) *glicerina*. Ele se deosebesc însă mult prin acizii cu care acest triol este esterificat.

Acizii care se găsesc, esterificați cu glicerina, în grăsimile naturale, sînt *acizi monocarboxilici* cu *catenă normală* și cu un *număr par de atomi de carbon* în moleculele lor. Se disting două mari clase de acizi izolați din grăsimi : acizi saturați și acizi nesaturați.

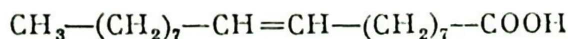
Acizii saturați, cei mai obișnuiți izolați din grăsimi, sînt *acidul palmitic* și *acidul stearic*, conținînd 16 respectiv 18 atomi de carbon în moleculele lor :


$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$
Acid palmitic

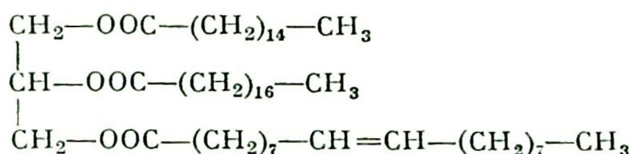

$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$
Acid stearic

În unt se găsesc și acizi cu molecule mai mici, *acidul butiric*, $CH_3CH_2CH_2COOH$, și acizii C_6, C_8 și C_{10}.

Printre *acizii nesaturați*, cel mai răspîndit este *acidul oleic* :


$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$
Acid oleic

Niciodată o grăsime naturală nu conține un singur acid, ci întotdeauna se obține la hidroliză un amestec de acizi, în proporții diferite. Așa se explică marea varietate a grăsimilor naturale. Cei trei hidroxili ai glicerinei sînt de obicei esterificați cu doi sau trei acizi diferiți, de exemplu :



Ester al glicerinei cu trei acizi diferiți

Grăsimile în care predomină acizii saturați sînt solide la temperatura camerei. Ca exemplu menționăm seul de bou (bogat în acid stearic și palmitic) și untura de porc (conținînd alături de acești acizi, un procent mai mare de acid oleic). Grăsimile vegetale, numite și uleiuri, sînt în general lichide. Uleiul de măsline conține un procent mare de acid oleic (pînă la 80%). Uleiul de semințe de floarea-soarelui conține, pe lîngă acid oleic, și alți acizi nesaturați.

EXPERIENȚĂ. Într-o eprubetă ce conține circa 1 ml ulei de floarea-soarelui (untdelemn) se adaugă cîțiva ml apă de brom. Se agită conținutul eprubetei ; apa de brom se va decolora.

Fiind amestecuri, grăsimile nu au puncte de topire fixe, ci se înmoaie și apoi se topesc pe un interval mai lung de temperatură. Din cauza moleculelor lor mari, grăsimile nu pot fi distilate, nici chiar în vid, fără a se descompune. Acizii grași, obținuți din grăsimi, pot fi însă purificați prin distilare în vid. Grăsimile nu se dizolvă în apă și plutesc pe apă, avînd o densitate mai mică decît aceasta. Grăsimile se dizolvă în hidrocarburi (benzină, benzen), în compuși halogenați (cloroform, tetraclorură de carbon), în sulfură de carbon, în eter și în alți solvenți organici.

Biochimia grăsimilor. Grăsimile sînt una din componentele esențiale ale alimentației normale a omului și a animalelor superioare. Ele joacă un rol important, în organismul animal, ca producătoare de energie (la fel ca hidrații de carbon). În cazul unei alimentații prea abundente, se depun grăsimi în unele țesuturi animale, constituind rezerve. Tot ca rezerve, pentru embrionul noii plante, servesc și grăsimile depozitate în semințele plantelor.

În cursul digestiei, organismul animal hidrolizează grsăsimile în glicerină și acizi grași. Pentru aceasta organismul animal se folosește de catalizatori de hidroliză, numiți *lipaze*. Se găsesc lipaze în salivă și în sucul gastric, intestinal și pancreatic. Lipazele fac parte dintr-o clasă importantă de substanțe organice, numite *enzime*. Enzimele sînt compuși cu structură complicată care catalizează reacțiile din organismele vegetale și animale.

Acizii formați prin hidroliza grăsimilor, în cursul digestiei, străbat peretele intestinului, ajungînd în sînge unde se combină din nou cu gli-

cerină, esterificată cu acid fosforic și la unul din hidroxilii săi. Astfel iau naștere derivați ai grăsimilor, conținînd acid fosforic, solubili în apă, așa-numitele *fosfatide*. Acestea servesc organismului pentru transportarea acizilor grași spre alte organe, unde servesc pentru sinteze de noi grăsimi.

În celule, acizii grași sînt oxidați, printr-o succesiune complicată de reacții în care se degajă energie, ajungîndu-se în final la bioxid de carbon și apă. Aceste transformări complicate sînt catalizate tot de enzime.

Unul din intermediarii importanți în descompunerea biochimică oxidativă a grăsimilor este acidul acetic, fie liber, fie combinat cu o substanță cu structură complicată (coenzima A) care mărește mult reactivitatea acidului acetic.

Organismele vii, atît animalele cît și plantele, sintetizează acizi superiori, pe care apoi îi transformă, prin esterificare cu glicerină, în grăsimi. Materia primă în aceste sinteze de grăsimi este acidul acetic (combinat cu coenzima A). Cum acidul acetic are doi atomi de carbon, acizii care rezultă din aceste sinteze biochimice nu pot avea decît un număr par de atomi de carbon, în moleculele lor, așa cum s-a arătat mai sus.

Tehnologia grăsimilor. 1. *Izolarea și rafinarea grăsimilor.* Grăsimile vegetale din semințe (floarea-soarelui, ricin, bumbac) sau din fructele cărnoase (măsline) se obțin prin presare, sau și mai bine, prin extragere cu solvenți, de exemplu cu benzină.

Grăsimile brute conțin diferite impurități, suspendate sau dizolvate, care alterează aspectul, gustul și mirosul lor. De aceea grăsimile vegetale sînt supuse anumitor operații de purificare (rafinare) care au drept scop îndepărtarea acestor impurități.

Grăsimile animale se izolează prin topirea țesuturilor în care sînt conținute (de ex. osînza de porc), iar grăsimea din lapte (untul) se obține prin agitarea sau centrifugarea laptelui.

2. *Hidrogenarea grăsimilor.* Grăsimile vegetale, lichide (cu conținut mare de acizi nesaturați), se obțin în cantități mari și sînt ieftine. Pentru multe scopuri însă (fabricarea de margarină, săpun) sînt necesare grăsimi solide (cu conținut mare de acizi saturați). De aceea acestea din urmă se obțin din primele prin hidrogenare catalitică, la temperatură și presiune ridicată. Grăsimile hidrogenate solide seamănă mult cu cele naturale, de exemplu cu seul de bovine.

Margarina (untul artificial) este o emulsie de grăsime vegetală hidrogenată, sau animală, în lapte, Are aspectul, consistența, mirosul și gustul apropiate de cele ale untului natural.

3. *Uleiuri sicative.* Cele mai răspîndite vopsele și lacuri au la bază o grăsime lichidă, așa numită *sicativă,* adică avînd proprietatea, cînd este amestecată cu coloranți (pigmenți) și aplicată în strat subțire pe diferite obiecte de metal, lemn etc., de a se transforma într-un film solid protector, insolubil și rezistent la intemperii. Uleiurile sicative stau și la baza cernelurilor de tipar.

Dintre uleiurile izolate din plante cultivate în clima noastră, cel mai bun pentru acest scop este uleiul de semințe de in ; mai puțin bune sînt

cele de semințe de cînepă sau de floarea-soarelui. Esențial pentru sicativitatea unui ulei este un conținut mare de acizi nesaturați cu două sau mai ales cu trei duble legături în moleculă.

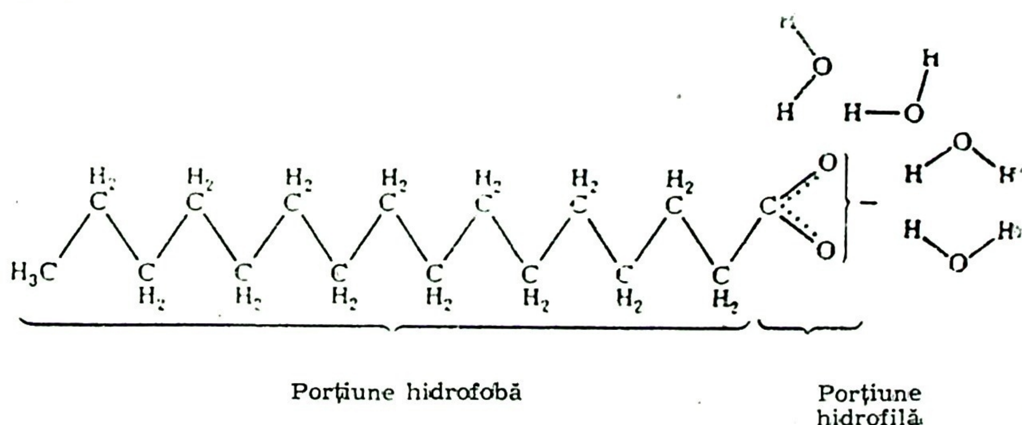
În fenomenul „uscării" uleiului intervine oxigenul din aer. Pentru a grăbi „uscarea", se adaugă așa-numiții sicativi, care sînt săruri de cobalt, mangan sau plumb ale acizilor din grăsimi (în special ale acidului oleic). Așa-numita „uscare" evident nu este o evaporare. La început se produce o oxidare în care se formează radicali liberi. Aceștia, la rîndul lor, inițiază o polimerizare a acizilor nesaturați. Filmul protector rezultat este un polimer macromolecular, cu mase moleculare de ordinul 25 000—50 000.

4. *Săpunuri.* Sărurile acizilor din grăsimi cu metale se numesc *săpunuri.* Săpunul tare, obișnuit, este un săpun de sodiu. Săpunul de potasiu este moale. Săpunul de calciu este insolubil în apă și de aceea se depune cînd se introduce săpun de sodiu în apă conținînd carbonat acid de calciu (apă dură). Săpunurile de calciu, sodiu sau aluminiu, amestecate intim cu uleiuri de uns din petrol sînt utilizate ca *unsori consistente.* Săpunul de plumb este lipicios și servește la fabricarea de paste adezive.

În procedeul obișnuit de fabricat săpun se încălzește întîi grăsimea, la fierbere, cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu. Hidroliza (saponificarea) decurge la început încet, din cauza insolubilității grăsimii în apă. După ce s-a format puțin săpun, se adaugă și restul hidroxidului de sodiu, în mai multe porțiuni. Îndată ce se formează o anumită cantitate de săpun, viteza de reacție crește mult, fiindcă săpunul este un solvent bun atît pentru grăsimi cît și pentru hidroxidul de sodiu.

Săpunul astfel obținut, numit în industrie *săpun-clei,* conține multă apă și glicerina rezultată din reacția de saponificare. Prin adăugarea unei soluții saturate de clorură de sodiu în soluția caldă obținută prin saponificare, se separă *săpunul-miez* topit, care la răcire se solidifică, iar la fund rămîne o soluție apoasă de sare, care conține și glicerina.

Puterea de spălare a săpunului se datorește structurii speciale a moleculelor. Într-o moleculă de săpun, de exemplu o moleculă de palmitat de sodiu, distingem două regiuni : o catenă hidrocarbonată lungă și o grupă carboxil ionizată :



O moleculă de săpun (palmitat de sodiu) în soluție apoasă

Catena hidrocarbonată, fiind nepolară, nu exercită nici o atracție asupra moleculelor apei ; ea este *hidrofobă*. Grupa de carboxil, avînd o sarcină electrică negativă, atrage moleculele de apă polare, înconjurîndu-se cu un strat de molecule de apă, este *hidrofilă*.

Dacă o soluție de săpun vine în contact cu un lichid nemiscibil cu apa, de exemplu cu grăsime lichidă, ulei mineral sau chiar benzen sau benzină, moleculele de săpun se fixează pe suprafața acestor lichide, orientîndu-se cu partea hidrofobă a moleculelor lor spre lichidul neapos

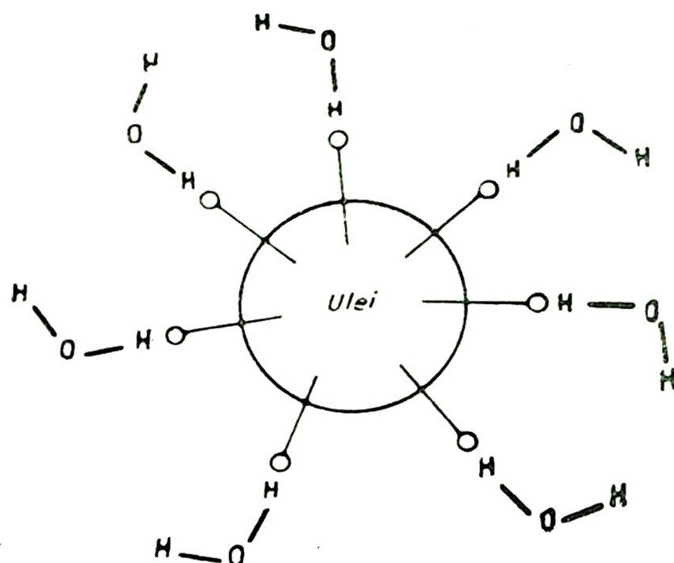


Fig. 25. O picătură de ulei, emulsionat în apă, stabilizată prin molecule de săpun fixate pe suprafața despărțitoare. Cerculețele reprezintă grupele COO^- hidrofile, iar liniuțele resturile hidrocarbonate, aderente la ulei.

și cu carboxilul hidratat spre apă. Totodată lichidul neapos se divizează în foarte mici picături, care formează cu apa o așa-numită *emulsie* (fig. 25) Practic, lichidul neapos se dizolvă în apă.

În mod similar, se fixează moleculele de săpun și pe suprafața substanțelor solide, cum sînt particulele de funingine, argilă, oxizi metalici etc. care impurifică pielea sau textilele.

EXPERIENȚE. 1. Se prepară o soluție concentrată de săpun (de preferință săpun de rufe) în apă. Se agită această soluție cu puțin benzen. Benzenul se dizolvă aparent în soluția de săpun.

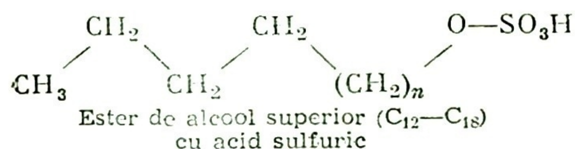
2. O jurubiță de fire de bumbac, aruncată pe suprafața apei dintr-un vas, plutește fără a se uda. (Firele de bumbac sînt acoperite cu un strat foarte subțire de grăsime și, de aceea, sînt hidrofobe.) Pe suprafața unei soluții de săpun, bumbacul se udă însă și se cufundă.

3. Funinginea (negrul de fum), compusă din mici particule de carbon (grafit), nu se udă cu apa. Dacă se agită funingine cu apă și se toarnă amestecul pe un filtru

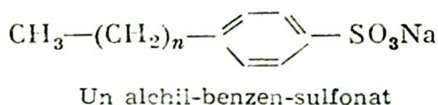
de hîrtie, funinginea rămîne pe filtru și trece numai apa. Dacă se agită funinginea cu o soluție de săpun, se formează o suspensie cenușie care trece în cea mai mare parte prin filtru. (Funinginea se poate obține prin afumarea unei suprafețe de porțelan cu o lumînare.)

În experiența de mai sus, particulele de cărbune care constituie funinginea sînt mai mici decît porii filtrului, dar ele se leagă unele de altele prin forțe de atracție moleculară, formînd agregate mari. Apa curată nu dispersează aceste agregate, fiindcă nu udă cărbunele. Molecula de săpun aderă însă la particulele de funingine, cu restul hidrofob spre cărbune și grupa hidrofilă spre exterior.

5. *Detergenți.* Sub acest nume se cuprind numeroase substanțe organice (sau amestecuri) asemănîndu-se cu săpunurile prin aceea că moleculele lor sînt compuse dintr-o grupă hidrocarbonată (conținînd o catenă liniară de 12—18 atomi de carbon) și o grupă hidrofilă. Aceasta este de obicei o grupă sulfonică sau un rest de ester al acidului sulfuric. Redăm aici formulele a două tipuri curente de detergenți :



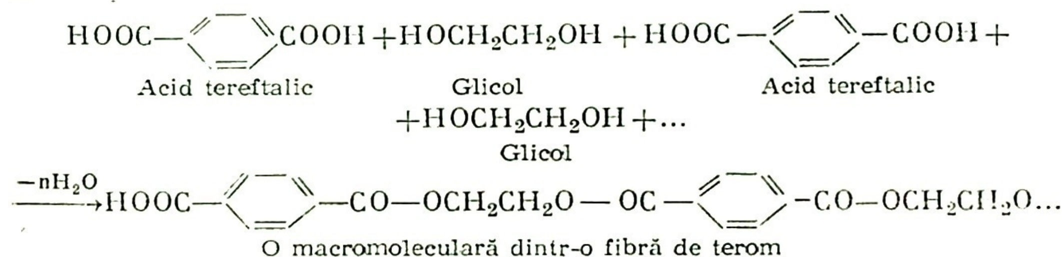
Ester de alcool superior (C_{12}—C_{18}) cu acid sulfuric



Un alchil-benzen-sulfonat

Detergenții se fabrică în prezent pe scară mare, atît pentru scopuri menajare, cît și industriale (în industria textilă). Puterea de spălare a detergenților este mult mai mare decît a săpunurilor de sodiu.

Esteri macromoleculari. Prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un alcool dihidroxilic se obțin compuși macromoleculari cu catene liniare lungi. Ca exemplu vom menționa esterificarea acidului tereftalic cu glicolul :



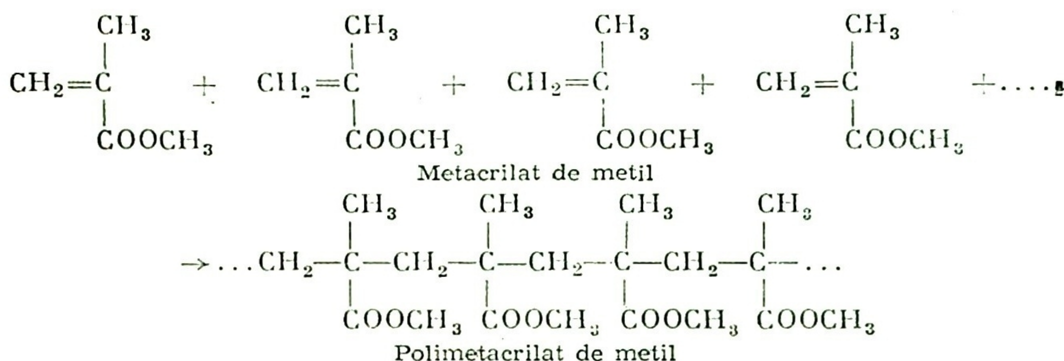
O macromoleculară dintr-o fibră de terom

Din motive de ordin practic, se utilizează, în locul acidului tereftalic, esterul său cu metanol, care reacționează la fel (dar firește în loc de apă se elimină metanol).

Substanța macromoleculară obținută este folosită pentru fabricarea de fibre textile. În acest scop, materialul este presat în stare topită prin orificii fine, iar fibrele formate sînt alungite mecanic înainte de a se solidifica. În aceste fibre macromoleculele sînt orientate paralel. Fibrele obținute (numite, *terom, terilen* etc.) au o foarte bună rezistență

mecanică și, după modul de prelucrare, ele au fie aspectul lînii, fie al bumbacului.

Un alt material macromolecular, fabricat industrial, care din punct de vedere chimic este un ester, este *polimetacrilatul de metil*. Acesta se obține din esterul metilic al acidului metacrilic, printr-o reacție de polimerizare (spre deosebire de reacția de obținere a fibrelor terom care este o policondensare) :

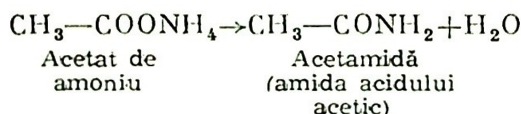


Polimetacrilatul de metil este un material incolor, dur și transparent, avînd aspectul sticlei, cunoscut sub numele de *sticlă plexi (plexiglas* sau *stiplex)*.

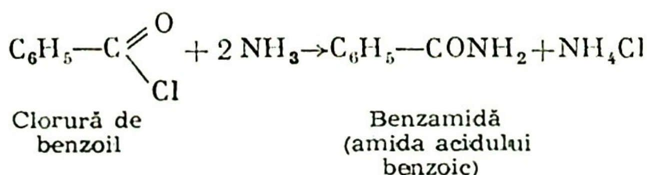
AMIDE

Amidele sînt derivați funcționali ai acizilor, care conțin în locul grupei OH a carboxilului o grupă NH_2.

Metode de preparare. Amidele se obțin prin încălzirea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici :



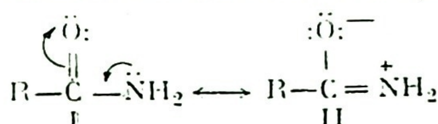
sau pornind de la cloruri acide și amoniac :



EXPERIENȚĂ. Intr-o eprubetă se introduc 3—4 picături de clorură de benzoil, peste care se adaugă 5—6 ml soluție concentrată de amoniac. Are loc o reacție violentă, amestecul se încălzește de la sine și apar imediat cristale de *benzamidă ;* p.t. 129—130°.

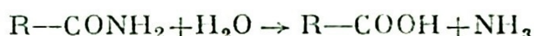
Proprietăți. Amidele sînt, în general, substanțe solide, cristalizate. Amidele acizilor inferiori sînt ușor solubile în apă rece, cele ale acizilor superiori numai în apă caldă, din care pot fi cristalizate.

Amidele au în molecula lor o grupă NH_2 și de aceea ar fi de așteptat să fie bazice. În realitate, amidele sînt substanțe neutre. Lipsa lor de bazicitate se explică printr-o deplasare parțială a electronilor neparticipanți ai azotului spre grupa carbonil vecină. Structura electronică reală este deci intermediară între structurile mezomere I și II.



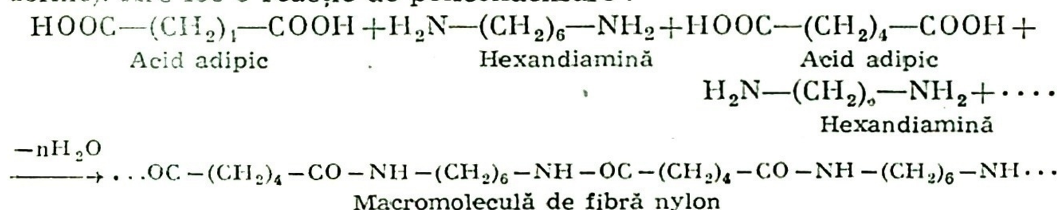
Din structurile mezomere de mai sus se vede că electronii neparticipanți de la azot nu sînt disponibili pentru legarea unui proton ; atomul de azot nu are deci proprietăți bazice.

Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, amidele se transformă în acizi carboxilici :



$$R{-}CONH_2 + H_2O \rightarrow R{-}COOH + NH_3$$

Fibre poliamidice. Prin încălzirea acidului adipic cu 1,6-hexandiamina se formează macromolecule cu catene lungi (macromolecule filiforme). Are loc o reacție de policondensare :



$$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + \cdots$$

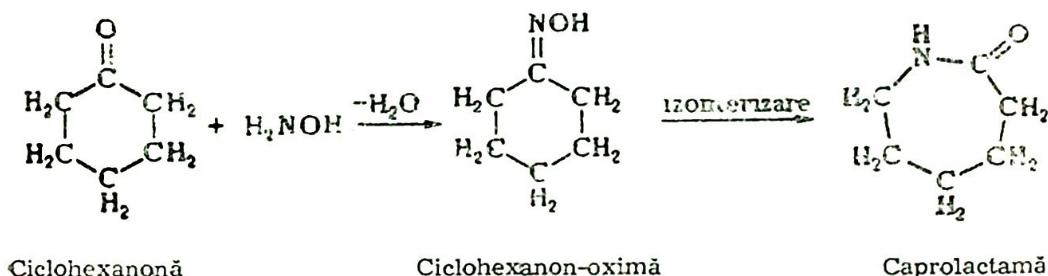
Acid adipic — Hexandiamină — Acid adipic — Hexandiamină

$$\xrightarrow{-nH_2O} \ldots OC{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}OC{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH \ldots$$

Macromoleculă de fibră nylon

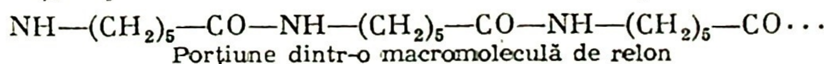
Fibrele fabricate din acest material poartă numele comercial de *fibre nylon.*

Fibra *relon (capron* sau *perlon L)* se fabrică pornindu-se de la ciclohexanonă, care se transformă în oxima ei. Aceasta suferă, sub acțiunea catalitică a acidului sulfuric, o izomerizare ducînd la un compus numit *caprolactamă :*



Ciclohexanonă — Ciclohexanon-oximă — Caprolactamă

Încălzită în prezența unor urme de donori de protoni (CH_3OH, CH_3COOH), caprolactama se transformă într-un compus marcromolecular :



$$NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}CO \cdots$$

Porțiune dintr-o macromoleculă de relon

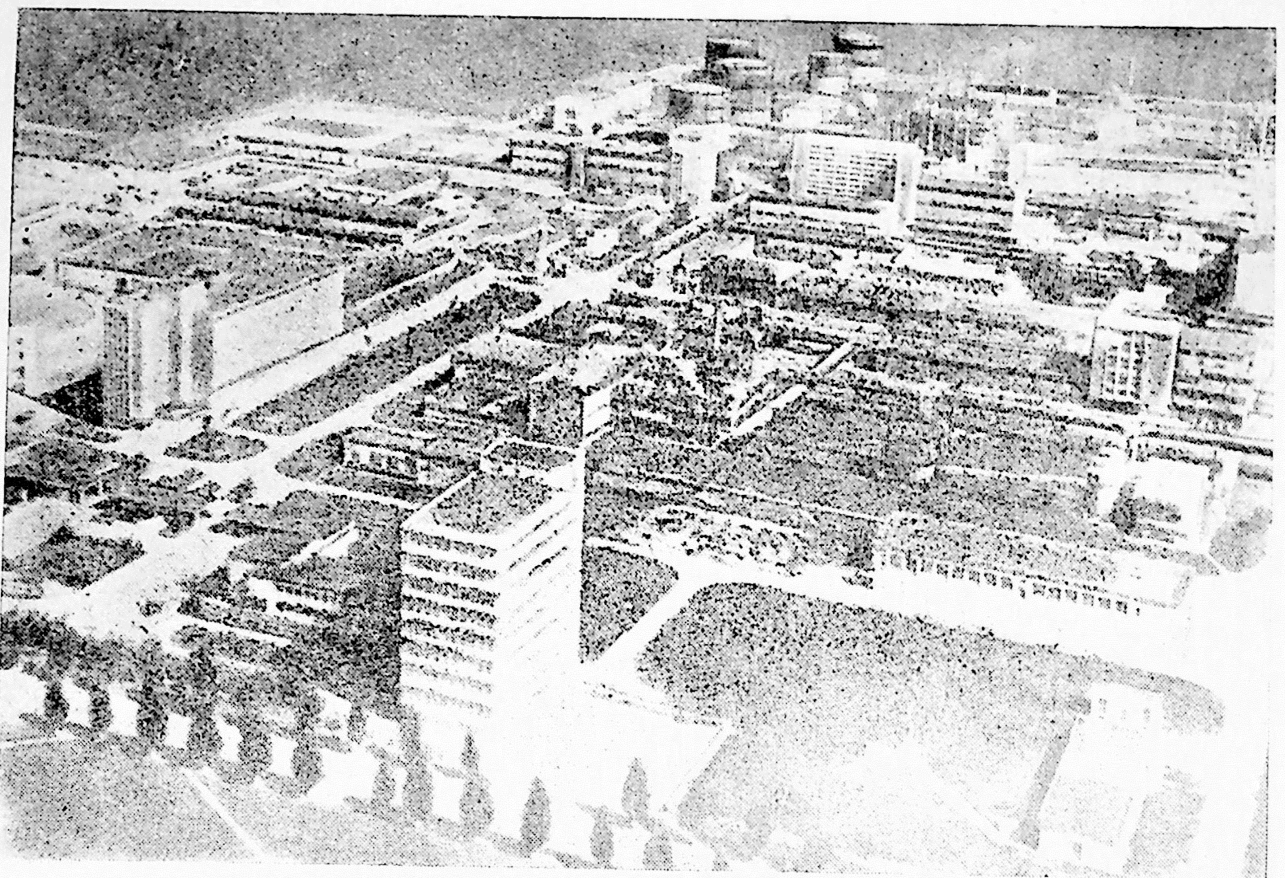


Fig. 26. Uzina de fibre sintetice de la Săvinești.

Fibra relon se fabrică la uzina de fibre sintetice de la Săvinești (fig. 26).

Fibrele poliamidice (nylon, relon) sînt deosebit de rezistente la solicitări mecanice, nu însă la căldură (de ex. la călcare cu un fier de călcat încins), materialul fiind fuzibil.

Procedee de filare. În practică se folosesc tehnici diferite pentru transformarea polimerului în fibre (filare), care se aleg după caracteristicile materialului macromolecular.

a. Filarea în topitură se aplică materialelor rezistente la căldură și care dau topituri suficient de fluide.

b. Filarea în soluție (utilizată cînd filarea în topitură nu este posibilă) se aplică în două variante: *filarea uscată*, în care întărirea firului se face prin evaporarea solventului, și *filarea umedă*, în care firul se întărește într-o baie de precipitare.

Firele obținute prin oricare din procedeele de filare menționate mai sus, sînt supuse în continuare procesului numit *etirare*. Etirarea constă într-o alungire mecanică a firului, incît acesta să atingă o lungime de 2—3 ori mai mare decît cea inițială. În modul acesta macromoleculele filiforme se orientează paralel; rezistența mecanică și flexibilitatea materialului cresc considerabil.

Filarea poliamidelor. Fibrele de tip nylon sau relon se obțin prin procedeul de filare în topitură. Pentru aceasta se folosește o instalație a cărei schemă simplificată este redată în figura 27. Polimerul se transformă în granule care se introduc în rezervorul 1. din care intră treptat, pe măsura consumului, în recipientul de topire 2. Acesta este încălzit la o temperatură astfel aleasă încît să se realizeze o topitură suficient de fluidă. Topitura de polimer este pompată, cu ajutorul pompei 3, în capul de filare 4 prevăzut cu un număr mare de orificii fine (diuze). La ieșirea din diuză, firul se răcește și se întărește.

Firul astfel obținut este supus operației de etirare. Aceasta se realizează prin întinderea firului întîi pe tamburul 5 cu turație mică, apoi pe tamburul 6 cu turație mult mai mare. În final, firele sînt înfășurate pe mosorul 7. Figura 27 redă drumul unui singur fir; în realitate, din capul de filare 4 ies simultan zeci de fire, care sînt toate supuse aceluiași proces.

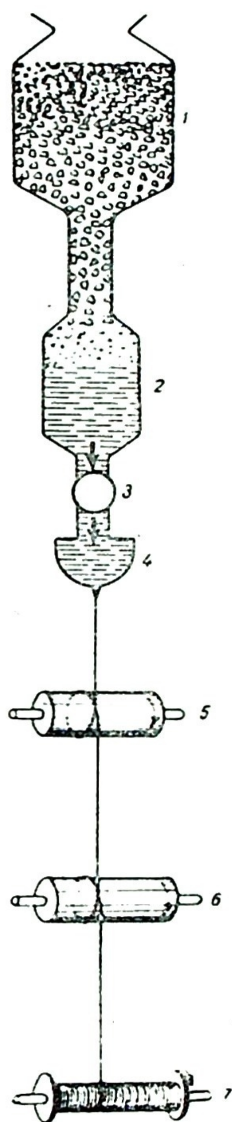
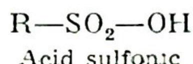
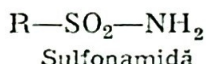


Fig. 27. Schema unei instalații de filare în topitură: *1.* rezervor pentru granule; *2.* recipient de topire; *3.* pompă dozatoare; *4.* cap de filare; *5.* tambur cu viteză mică; *6.* tambur cu viteză mare; *7.* mosor.

Sulfamide. O clasă importantă de amide o formează amidele acizilor sulfonici, numite *sulfonamide* sau *sulfamide*:

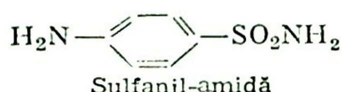

$R—SO_2—OH$

Acid sulfonic


$R—SO_2—NH_2$

Sulfonamidă

O sulfamidă importantă este *sulfanil-amida (prontosil alb)* :

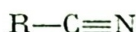


Sulfanil-amidă

Sulfanil-amida este un medicament prețios, deoarece este relativ netoxică pentru organismul omenesc, dar împiedică dezvoltarea anumitor microbi care produc îmbolnăviri. Sulfanil-amida este cel mai simplu reprezentant al unei grupe mari de medicamente sulfamidice. Acestea au molecule similare cu ale sulfanil-amidei, dar unul din hidrogeni de la grupa SO_2NH_2 este înlocuit prin radicali, uneori cu structuri complicate.

NITRILI

Nitrilii sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici care conțin în locul grupei OH și al atomului de oxigen dublu legat, un atom de azot. Formula lor generală este :

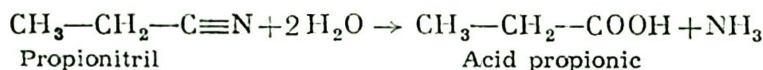


$$R—C\equiv N$$

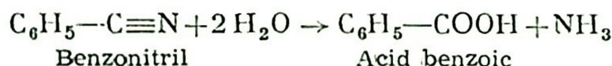
Am văzut mai înainte că nitrilii alifatici se obțin din compuși halogenați reactivi și cianură alcalină (pag. 84), iar nitrilii aromatici din săruri de diazoniu și cianură cuproasă pag. 114).

Nitrilii sînt lichide incolore, urît mirositoare, distilabile. Nitrilii inferiori, de exemplu *acetonitrilul* (nitrilul acidului acetic), $CH_3—CN$, se dizolvă ușor în apă.

Reacția cea mai importantă a nitrililor este hidroliza cu acizi sau baze, ducînd la acizi carboxilici :

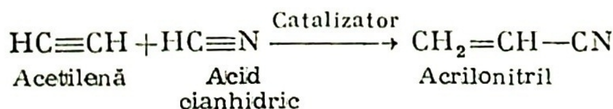


$$\underset{\text{Propionitril}}{CH_3—CH_2—C\equiv N} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Acid propionic}}{CH_3—CH_2—COOH} + NH_3$$



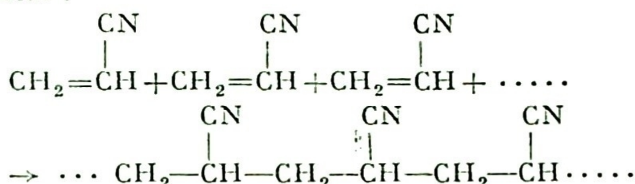
$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5—C\equiv N} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Acid benzoic}}{C_6H_5—COOH} + NH_3$$

Acrilonitrilul, nitrilul acidului acrilic, se fabrică industrial prin adiția acidului cianhidric la acetilenă, în prezența unui catalizator compus din clorură cuproasă și clorură de amoniu :



$$\underset{\text{Acetilenă}}{HC\equiv CH} + \underset{\text{Acid cianhidric}}{HC\equiv N} \xrightarrow{\text{Catalizator}} \underset{\text{Acrilonitril}}{CH_2=CH—CN}$$

Procedeul acesta este aplicat la uzina de fibre sintetice de la Săvinești. Acrilonitrilul, un lichid în apă, dă prin polimerizare un compus macromolecular :



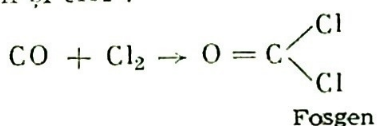
Din polimerul astfel obținut se fabrică fibre textile de foarte bună calitate (de ex. fibra *melana*, fabricată la uzina de la Săvinești).

Prin copolimerizarea acrilonitrilului cu butadienă se obține un cauciuc sintetic, *cauciucul nitril (SKN* sau *Buna N)*, fabricat pentru anumite scopuri speciale industriale.

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIDULUI CARBONIC

Ca și în cazul acizilor carboxilici, de la acidul carbonic, HO—CO—OH, pot deriva compuși în care una sau amîndouă grupele OH sînt înlocuite prin alți atomi sau grupe de atomi.

Fosgen. Diclorura acidului carbonic, $COCl_2$, numită *fosgen,* se formează din oxid de carbon și clor :



Fosgen

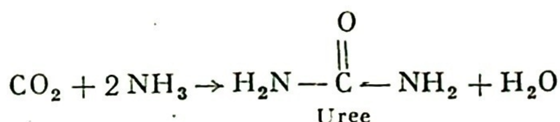
Fosgenul este un gaz ușor lichefiabil. Are un miros slab de fîn umed și este extrem de toxic în concentrații mici. Acțiunea sa corosivă asupra plămînului se acumulează, adică se obține același efect nociv dacă se respiră un timp scurt o concentrație mare, sau timp lung o concentrație mică de fosgen.

Fosgenul are proprietățile chimice obișnuite ale unei cloruri acide.

Monoclorura acidului carbonic nu există.

Amidele acidului carbonic. Monoamida acidului carbonic, *acidul carbamic*, H_2N—COOH, nu există în stare liberă, dar se cunosc săruri și esteri ai săi *(carbamați)*. Diamida acidului carbonic, numită *uree,* $OC(NH_2)_2$ este compus stabil.

Industrial, ureea se fabrică în mari cantități încălzindu-se bioxid de carbon cu amoniac anhidru, la presiune :



Uree

Procedeul acesta se aplică în țara noastră la combinatul chimic Roznov.

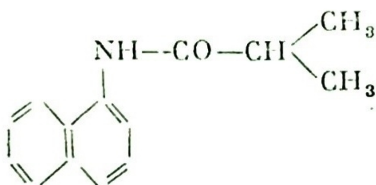
Ureea formează cristale incolore. Este ușor solubilă în apă, puțin în alcool și insolubilă în hidrocarburi.

Ca orice amidă, ureea este o bază extrem de slabă, practic neutră.

Cantități mari de uree sînt folosite ca îngrășămînt agricol și ca materie primă pentru fabricarea unor rășini (prin condensare cu formaldehidă).

EXERCIȚII

1. *Scrieți reacția fenolului cu clorura de benzoil, în prezența clorurii de aluminiu.*
2. *Prin hidroliza cantitativă a 4,9 g de anhidridă a unui acid dicarboxilic se obține o soluție care este neutralizată cu 40 g soluție 10 %* NaOH. *Care este substanța obținută final?*
3. *Arătați cum se poate prepara benzoat de fenil pornind de la benzen.*
4. *Cu ce acizi este esterificată glicerina în exemplul de la pag. 145?*
5. *Ce compus rezultă la bromurarea acidului oleic?*
6. *Ce substanțe conține, în proporție mare, săpunul fabricat din seu de bou?*
7. a. *Scrieți formula nitritului de etil.*
   b. *Ce izomer are nitritul de etil? Din ce clasă de funcțiuni organice face parte acest izomer?*
   c. *Ce substanță rezultă la hidrogenarea izomerului nitritului de etil?*
8. a. *Ce utilizare industrială are acidul metacrilic?*
   b. *Arătați cum se fabrică acest compus.*
9. *Indicați procedeul de obținere a următorului compus, folosind ca materii prime organice naftalină și propenă:*



10. *Scrieți formule mezomere care să explice bazicitatea redusă a anilinei.*
11. *Arătați cum se poate obține acid fenilacetic,* $C_6H_5—CH_2—COOH$, *pornind de la toluen*
12. *Scrieți ecuația reacției de hidroliză a fosgenului.*
13. *Explicați bazicitatea redusă a ureei, cu ajutorul formulelor sale mezomere.*

CAPITOLUL XV

HIDROXI-ACIZI

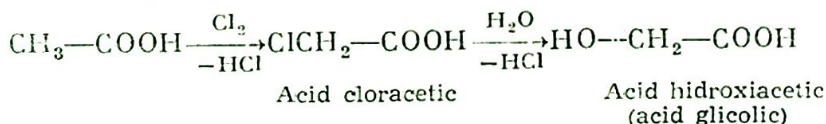
Hidroxi-acizii sînt compuși care conțin în moleculele lor atît grupe OH cît și grupe COOH. Hidroxi-acizii sînt deci *compuși cu funcțiune mixtă.*

Mai înainte (pag. 22) am numit compuși cu funcțiune mixtă compușii care conțin în moleculă două sau mai multe grupe funcționale diferite. Cum există un mare număr de grupe funcționale și un număr și mai mare de schelete de hidrocarburi, de care aceste grupe pot fi legate, numărul compușilor cu funcțiune mixtă este practic nelimitat.

Distingem două grupe principale de hidroxi-acizi : *acizii-alcooli*, care conțin una sau mai multe grupe OH legate de o catenă saturată și *acizii fenolici*, în care grupa sau grupele OH sînt legate de un inel benzenic sau de un alt inel aromatic.

Acizi-alcooli. *Metode de preparare.* Pentru prepararea de acizi-alcooli se folosesc metodele obișnuite, întîlnite în capitolele anterioare, prin care se pot introduce în molecule grupe hidroxil și grupe carboxil.

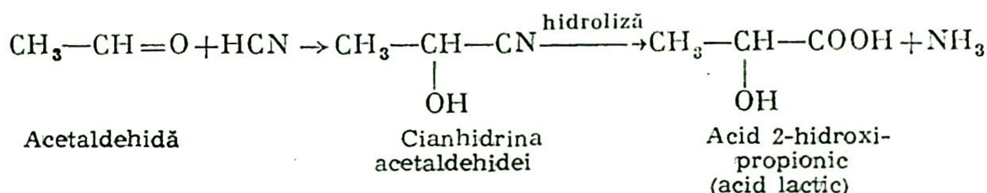
1. *Hidroliza acizilor halogenați.* Acizii carboxilici se pot halogena direct, dînd *halogeno-acizi.* Prin tratare cu baze diluate, atomul de halogen (numai cel legat de un atom de carbon saturat) este hidrolizat :



$$CH_3—COOH \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} ClCH_2—COOH \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO—CH_2—COOH$$

Acid cloracetic — Acid hidroxiacetic (acid glicolic)

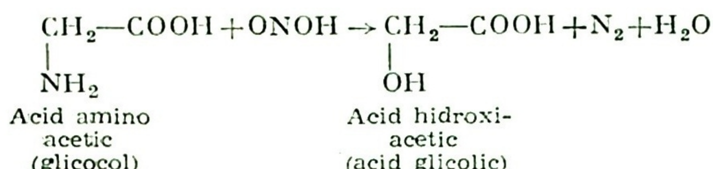
2. *Hidroliza cianhidrinelor.* După cum s-a mai spus (pag. 121), aldehidele și cetonele adiționează acid cianhidric la grupa carbonil, dînd *cianhidrine.* Prin hidroliza acestora, cu acizi sau cu baze diluate, se obțin hidroxi-acizi, de exemplu :



$$CH_3—CH{=}O + HCN \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CN \xrightarrow{\text{hidroliză}} CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH + NH_3$$

Acetaldehidă — Cianhidrina acetaldehidei — Acid 2-hidroxi-propionic (acid lactic)

3. *Din amino-acizi și acid azotos.* Se știe că aminele primare saturate reacționează cu acidul azotos, în soluție acidă, dînd alcooli. În mod similar, amino-acizii saturați pot fi transformați în hidroxi-acizi, de exemplu :



$$\underset{NH_2}{CH_2}-COOH + ONOH \rightarrow \underset{OH}{CH_2}-COOH + N_2 + H_2O$$

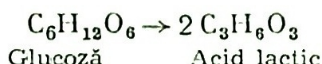
Acid amino acetic (glicocol) — Acid hidroxi-acetic (acid glicolic)

Proprietăți. Grupele funcționale din hidroxi-acizi prezintă reacțiile normale ale acestor grupe. Astfel grupele COOH pot fi esterificate cu alcooli (de ex. cu metanol sau etanol), iar grupele OH pot fi esterificate cu acizi (de ex. cu acid acetic).

Acizi-alcooli din natură. În plante și în animale se găsesc numeroși acizi-alcooli, proveniți în general din transformările chimice ale substanțelor conținute sau introduse ca hrană în aceste organisme vii (proces denumit metabolism).

Vom menționa întîi *acidul lactic* (acidul 2-hidroxipropionic). Acesta apare, de exemplu, în mușchii animalelor, după un efort muscular intens (efectuat în absența unor cantități suficiente de oxigen).

Acidul lactic din mușchi provine dintr-o zaharidă, *glucoza*, printr-o reacție de transformare chimică catalizată de o enzimă (o reacție enzimatică).

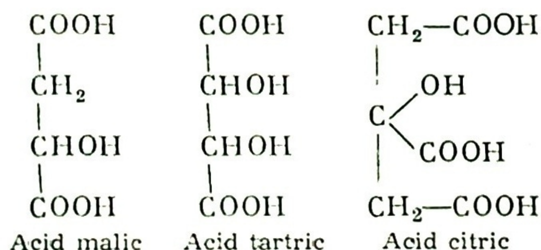


$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_3H_6O_3$$

Glucoză — Acid lactic

Acid lactic se formează de asemenea la acrirea laptelui ; el se găsește de exemplu în iaurt (provenind dintr-o zaharidă, *lactoza*, conținută în lapte). Se mai găsește acid lactic în murături (varză, castraveți etc.) și în zeama lor. Aici el ia naștere din zaharide conținute în aceste legume sub influența catalitică a unor enzime produse de niște microorganisme mult răspîndite în natură *(bacterii lactice ;* procesul se numește fermentație lactică).

Multe fructe, în special necoapte, conțin hidroxi-acizi, care determină gustul lor acru. Din mere a fost izolat *acidul malic* (acid hidroxisuccinic), din struguri *acidul tartric* (acid dihidroxisuccinic), iar din zeama de lămîi și de portocale *acidul citric.*



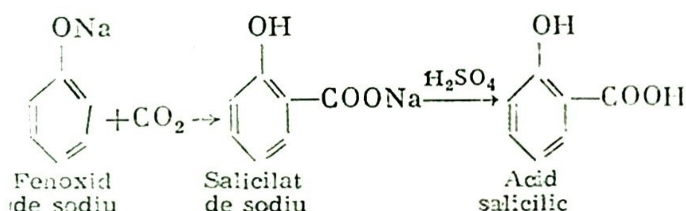
Acid malic — Acid tartric — Acid citric

În mustul de struguri, acidul tartric se găsește sub formă de tartrat acid de potasiu. Cum acesta este greu solubil în alcool diluat, după fermentarea mustului tartratul acid de potasiu se depune cristalizat (denumit *tartru*) pe doagele butoaielor de vin sau în drojdie. Din tartru, acidul tartric se pune în libertate cu un acid tare (de obicei acid sulfuric diluat).

Acidul citric joacă un rol însemnat în legătură cu un fenomen biologic important. Se formează acid citric în cursul degradării oxidative a zaharidelor (metabolismul zaharidelor) în organismele vii. De aceea acidul citric se găsește (în cantități mici) în toate celulele vii. În aceste oxidări biologice, legate de formarea și transformarea acidului citric, se degajă energie care este folosită de organisme pentru mișcările lor sau pentru diverse reacții chimice ce necesită energie (reacții endoterme).

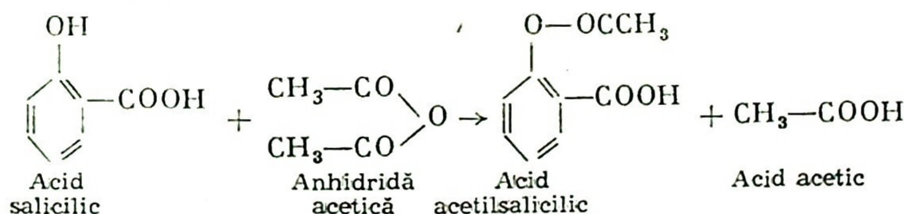
Acizi fenolici. Se cunosc numeroși acizi care conțin grupe hidroxil și carboxil legate de nuclee aromatice. Acizii fenolici se obțin prin sinteze, dar mulți dintre ei se găsesc în mari cantități, de obicei combinați, în natură.

Acidul salicilic (acidul orto-*hidroxibenzoic).* Prin încălzirea fenoxidului de sodiu cu bioxid de carbon, la o presiune de cîteva atmosfere, se obține industrial *salicilatul de sodiu,* din care se pune în libertate acidul salicilic prin acidulare cu un acid tare, de obicei acid sulfuric :



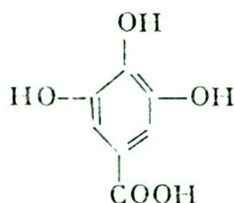
Acidul salicilic formează cristale incolore, solubile în apă. Atît grupa hidroxil cît și grupa carboxil din caidul salicilic dau reacții normale, formînd esteri, eteri etc. Cu soluție de clorură ferică, acidul salicilic dă o colorație roșie-violetă foarte intensă.

Prin esterificare cu anhidridă acetică a grupei OH (acetilare), acidul salicilic este transformat în *acid acetilsalicilic,* o substanță mult utilizată ca medicament (aspirină) :



Acidul salicilic servește și ca materie primă pentru fabricarea de coloranți, căci fiind un fenol el se combină cu săruri de diazoniu aromatice (reacție de cuplare), dînd *coloranți azoici.*

Acidul galic (acidul 3,4,5-trihidroxibenzoic) se găsește, în stare combinată în diferite plante. Acidul galic cristalizează în ace albe, mătăsoase.



Acid galic

Acidul galic este un agent reducător puternic ; precipită, de exemplu, metalul din soluțiile sărurilor de argint și de aur. În soluție alcalină absoarbe oxigen din aer, colorîndu-se brun, întocmai ca pirogalolul.

Taninuri. *Taninurile* naturale sînt componente cu gust astringent ale plantelor, care au în soluție apoasă proprietatea de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită. Pielea crudă are însușirea de a se îmbiba cu cantități mari de apă și în această formă este expusă putrezirii, prin acțiunea microorganismelor. Prin tăbăcire, pielea pierde capacitatea de îmbibare cu apă și se transformă într-un material imputrescibil și flexibil, cu o mare rezistență mecanică.

Numeroase taninuri sînt derivați de acid galic cu glucoză. Alte taninuri au structuri diferite, dar toate conțin în moleculele lor grupe polifenolice (nuclee aromatice cu mai multe grupe OH). Fiind niște derivați fenolici, taninurile se colorează intens cu clorura ferică.

Taninurile sînt mult răspîndite în natură. Ele se găsesc în coaja, frunzele și fructele multor plante. Printre taninurile izolate din plante crescînd în țara noastră, singurele care au întrebuințări tehnice sînt cele din coaja și din lemnul de stejar și din coaja de molid. Se numesc *gogoși de ristic*, niște excrescențe ce se produc pe frunzele și crengile de stejar, în urma înțepăturilor unor insecte. Gogoșile de ristic sînt deosebit de bogate în taninuri. Se găssec, în sfîrșit, taninuri în multe plante tropicale.

Taninurile naturale se utilizează mai ales sub formă de soluții concentrate în apă (extracte).

Pentru tăbăcirea pieilor se folosesc de asemenea substanțe organice sintetice (taninuri sintetice) și săruri de crom.

EXERCIȚII

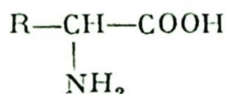
1. *Din ce bromo-acid se poate obține prin hidroliză acid lactic ?*
2. *Ce produs rezultă la hidroliza acidului 2-clorsuccinic ?*
3. *Cîți moli de hidroxid de sodiu sînt necesari pentru a neutraliza :* a. *un mol de acid tartric ;* b. *un mol de acid citric ?*
4. *Arătați cum se poate prepara compusul :*
   C_6H_5—CHOH—COOH *pornind de la toluen.*
5. *Scrieți ecuația reacției de hidroliză a acidului acetilsalicilic.*

CAPITOLUL XVI

AMINO-ACIZI ŞI PROTEINE

Compuşii care conţin în moleculele lor grupe NH_2 şi COOH se numesc amino-acizi. Se disting amino-acizi saturaţi şi amino-acizi aromatici, după cum cele două grupe funcţionale sînt legate de o catenă saturată sau de un inel aromatic. Cele două grupe funcţionale pot ocupa diferite poziţii, una faţă de alta, în moleculă ; ele pot fi legate de acelaşi atom de carbon (poziţia α), legate de atomi de carbon învecinaţi (poziţia β) etc.

Amino-acizi naturali. În organismele vii se găsesc amino-acizi sub formă de substanţe macromoleculare numite *proteine*. Majoritatea amino-acizilor din proteine sînt α amino-acizi, adică au grupele NH_2 şi COOH legate de acelaşi atom de carbon. Ei corespund formulei generale :

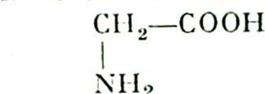


şi se deosebesc deci prin natura restului R.

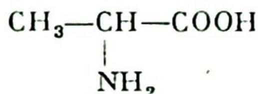
Prin hidroliza proteinelor obişnuite se obţin 20 α-amino-acizi, în proporţii diferite, după natura proteinei respective. (Alţi cîţiva amino-acizi se întîlnesc mai rar, numai în anumite proteine mai puţin frecvente.)

Dintre cei 20 α-amino-acizi obţinuţi din proteine, vom menţiona aici numai cîţiva reprezentanţi mai importanţi :

1. *Monoamino-acizi monocarboxilici :*

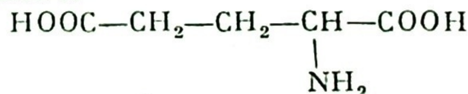


Acid aminoacetic
(glicocol sau glicină)



Acid α-aminopropionic
(alanină)

2. *Un amino-acid dicarboxilic :*



Acid α-aminoglutaric
(acid glutamic)

3. *Un diamino-acid :*

$$\underset{NH_2}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

Acid α,ε-diaminohexanoic
(lisină)

4. *Tio-amino-acizi :*

$$\begin{array}{l} CH_2-SH \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Acid α-amino-β tiopropionic
(cisteină)

$$\begin{array}{ll} CH_2-S-S- & CH_2 \\ | & | \\ CH-NH_2 & CH-NH_2 \\ | & | \\ COOH & COOH \end{array}$$

Disulfura cisteinei
(cistină)

5. *Un amino-acid heterociclic :*

$$C_8H_6N(H)-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

β-Indolilalanină
(triptofan)

Sinteze de amino-acizi. Toţi amino-acizii izolaţi din proteine prin hidroliză (şi mulţi alţii) au fost obţinuţi prin sinteze. Se cunosc numeroase metode pentru a sintetiza amino-acizii. Dintre acestea menţionăm aici numai două.

Mulţi α amino-acizi pot fi sintetizaţi din acizi α-halogenaţi, prin tratare cu amoniac în exces :

$$\underset{Cl}{CH_2}-COOH + 2\,NH_3 \rightarrow \underset{NH_2}{CH_2}-COOH + NH_4Cl$$

Acid cloracetic — Acid aminoacetic (glicocol sau glicină)

O altă metodă porneşte de la aldehide, care tratate cu acid cianhidric şi amoniac (cianură de amoniu) trec în cianhidrine şi apoi în nitrilii amino-acizilor :

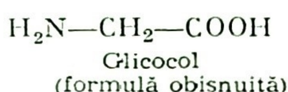
$$CH_3-CH=O + HCN \rightarrow CH_3-CH\begin{cases} CN \\ OH \end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3}$$

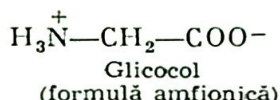
Acetaldehidă — Cianhidrina acetaldehidei

$$\rightarrow CH_3-\underset{NH_2}{CH}-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2\,H_2O} CH_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

Nitrilul acidului α-aminopropionic — Acid α-aminopropionic (alanină)

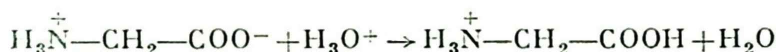
Proprietăți ale amino-acizilor. Amino-acizii conțin în moleculă atît o grupă acidă cît și una bazică. Este natural ca acestea să se neutralizeze între ele ; cu alte cuvinte are loc transferul unui proton de la grupa carboxil la grupa amino vecină. Amino-acizii conțin deci, atît în stare solidă, cît și în soluție, o grupă cu sarcina pozitivă și o grupă cu sarcina negativă. Asemenea substanțe se numesc *amfioni :*


$H_2N—CH_2—COOH$
Glicocol
(formulă obișnuită)


$H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^-$
Glicocol
(formulă amfionică)

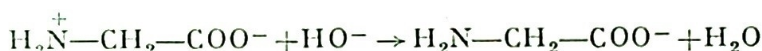
Ca și multe alte substanțe ionice, amino-acizii au puncte de topire ridicate (peste 200°), sînt solubili în apă și insolubili (sau greu solubili) în solvenți organici.

Soluțiile amino-acizilor în apă nu sînt nici acide, nici bazice, ci (aproape) neutre. Dacă tratăm soluția apoasă a unui amino-acid cu un acid (care, după cum se știe, conține ioni de hidroniu, H_3O^+), acesta este neutralizat :


$$H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^- + H_3O^+ \rightarrow H_3\overset{+}{N}—CH_2—COOH + H_2O$$

În soluție rămîne cationul amino-acidului.

Dacă tratăm un amino-acid cu o bază (care în soluție apoasă conține ioni hidroxil, HO^-), aceasta este, de asemenea, neutralizată :


$$H_3\overset{+}{N}—CH_2—COO^- + HO^- \rightarrow H_2N—CH_2—COO^- + H_2O$$

În soluție rămîne anionul amino-acidului.

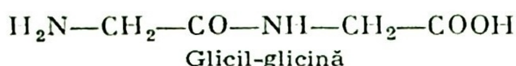
Așadar, față de acizi amino-acizii se comportă ca baze, iar față de baze ca acizi. Cînd se adaugă (în cantități limitate) un acid sau o bază, în soluția unui amino-acid, aciditatea sau bazicitatea acestei soluții practic nu se schimbă ; acidul sau baza adăugate sînt consumate în reacții de neutralizare de tipul celor scrise mai sus. Soluțiile care posedă această proprietate se numesc *soluții tampon.*

O *soluție tampon* se poate prepara și amestecînd cantități aproximativ egale dintr-un acid slab cu sarea sa de sodiu, de exemplu de acid acetic, CH_3COOH, cu acetat de sodiu, $CH_3COO^-Na^+$. Dacă se adaugă acestei soluții o cantitate mică de bază (adică o substanță care produce ioni HO^- în soluție apoasă) dispare o parte din CH_3COOH și se formează ceva mai mult CH_3COO^- ; dacă se adaugă un acid (adică o substanță care produce ioni H_3O^+ cu apa) dispare o parte din ionii CH_3COO^-, care se transformă în CH_3COOH. În ambele cazuri, aciditatea, respectiv bazicitatea soluției se schimbă insensibil.

Grupele carboxil și amino din amino-acizi reacționează normal. Ele formează cloruri acide, esteri, amide și alți derivați funcționali ai acestor grupe.

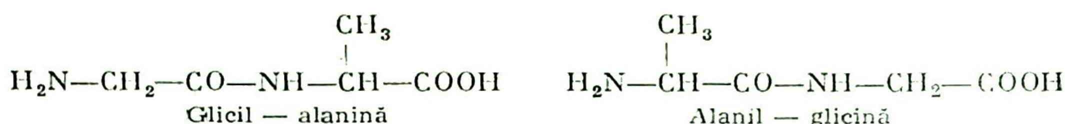
Peptide. Se numesc *peptide* compușii rezultați prin combinarea a două sau mai multe molecule de α-amino-acizi, în așa mod încît grupa

COOH a unei molecule să formeze o amidă cu grupa NH_2 a altei molecule. Astfel din două molecule de glicocol (glicină) se formează :



Glicil-glicină

Dintr-o moleculă de glicocol și o moleculă de alanină se pot forma două peptide :



Glicil — alanină   Alanil — glicină

Peptidele formulate mai sus sînt *dipeptide*. Se cunosc și tripeptide, tetrapeptide etc., precum și *polipeptide*, compuse dintr-un număr mai mare de amino-acizi, identici sau diferiți.

Peptidele sînt interesante pentru că reprezintă modele simple ale *proteinelor*. Unele peptide se găsesc în organismele vii, unde îndeplinesc funcțiuni fiziologice importante.

Proteine. *Proteinele* sînt substanțe macromoleculare naturale care dau prin hidroliză amino-acizi. Alături de alte substanțe, ele sînt componente esențiale ale materiei din celulele viețuitoarelor.

Proteinele îndeplinesc în organismele vii multe și foarte variate funcțiuni. Sînt proteine : *enzimele* sau catalizatorii care fac posibile nenumăratele reacții chimice, *anticorpii* sau substanțele produse de organisme pentru a se apăra de substanțele străine sau de bacterii ce pătrund în celulele lor, *pigmenții respiratori*, cum este de exemplu hemoglobina, care joacă un rol atît de important în transportul oxigenului de la plămîni la organe, *substanța contractilă din mușchi*, care posedă proprietatea remarcabilă de a transforma energia anumitor reacții chimice în energie mecanică și multe altele.

Proteinele care îndeplinesc toate aceste funcțiuni diferă de la o specie animală la alta, ba uneori chiar între indivizii aceleiași specii. Cu alte cuvinte, proteinele au *caracter specific*.

Structura proteinelor. Prin hidroliză, cu acizi, cu baze sau cu enzime, proteinele se transformă în amino-acizi. După cum s-a mai spus, α-amino-acizii care, în mod curent, se găsesc în proteine sînt în număr de 20. Separarea cantitativă a acestor amino-acizi este o operație grea, dar firește necesară pentru a cunoaște structura unei proteine.

Prin diferitele metode utilizate pentru separarea amino-acizilor, rezultați de la hidroliza unei proteine, cea mai eficientă este *cromatografia*. Principiul metodei cromatografice constă în absorbția unui amestec de substanțe pe un adsorbant solid, de pe care, cu un solvent adecvat, se desorb succesiv și se separă pure.

In *cromatografia pe coloană* adsorbantul (o substanță solidă pulverulentă ca oxid de aluminiu, silicagel etc.) este conținut într-un tub de sticlă (fig. 28) prin care se trece soluția de amino-acizi. Aceștia se adsorb pe adsorbant. Diferitele componente ale amestecului se deplasează însă de-a lungul coloanei cu viteze

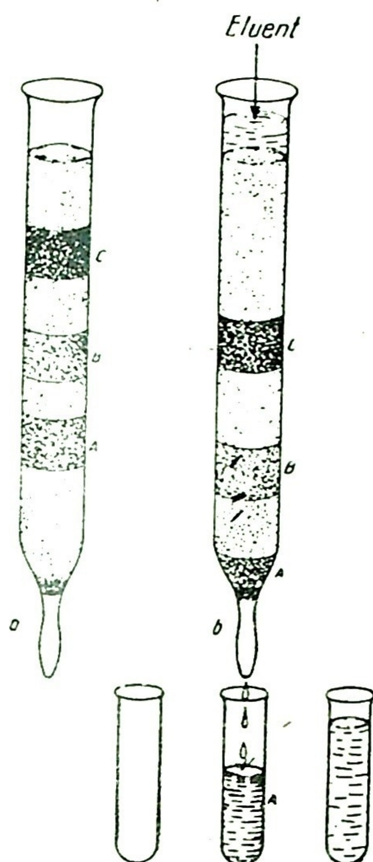


Fig. 28. Cromatografie pe coloană :

a. Coloană prin care s-a trecut soluția de aminoacizi : *A*, *B* și *C* reprezintă aminoacizi separați prin adsorbție în diferite porțiuni ale coloanei. *b.* Developarea coloanei.

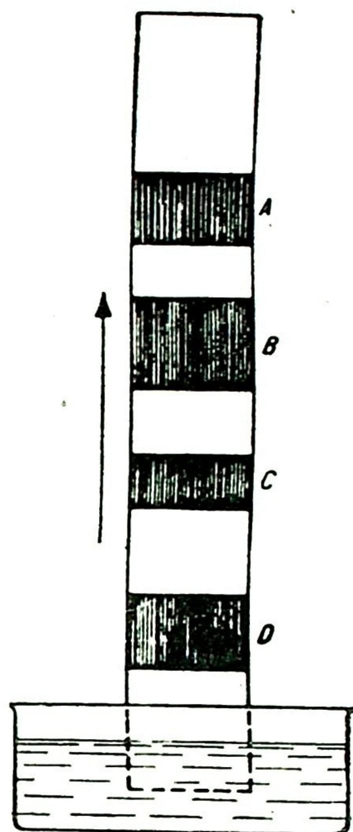


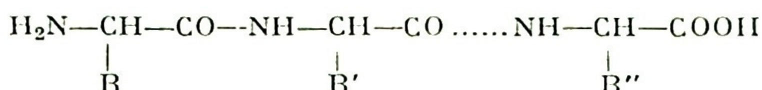
Fig. 29. Cromatografie pe hîrtie.

diferite, rămînind adsorbite la anumite distanțe unele de altele. Separarea devine și mai pronunțată cînd se trece prin coloană solvent curat (eluent ; operația se numește developarea coloanei). Componentele mai puternic adsorbite migrează mai încet. Componentele ies pe rînd din coloană, sub forma unei soluții în eluent. Diferitele fracțiuni de soluție se evaporă, obținîndu-se amino-acizii puri. Se realizează astfel o separare foarte eficace.

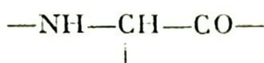
În *cromatografia pe hîrtie*, folosită de asemenea pentru separarea amino-acizilor, coloana de adsorbant este înlocuită cu o fișie de hîrtie de filtru, în care eluentul urcă prin capilaritate (fig. 29). La baza hîrtiei se pune o picătură din amestecul de amino-acizi. Aceștia sînt antrenați de solvent și urcă de-a lungul hîrtiei cu viteze diferite și, prin urmare, apar în locuri diferite pe hîrtia de filtru. Se usucă hîrtia și se stropește cu un reactiv special care dă cu amino-acizii o

colorație. Aceștia apar sub forma mai multor pete, deosebite prin poziția lor. Fiecare pată corespunde unui amino-acid, iar suprafața petei depinde de cantitatea de amino-acid din amestec.

Moleculele proteinelor sînt construite după același principiu ca și peptidele dar sînt mult mai mari decît acestea. Fiecare proteină conține deci o *catenă polipeptidică,* de felul următor, compusă din cîteva zeci sau sute de resturi de α-amino-acizi :



Porțiunea din molecula amino-acizilor inclusă în catena principală a macromoleculei de proteină este întotdeauna aceeași :



Diversele molecule de proteine diferă prin natura grupelor laterale R, R′, R″ etc., caracteristice fiecărui amino-acid ce intră în compoziția proteinei, și prin ordinea în care ele se succed în catena principală. De altfel, tocmai numărul și natura grupelor R, și locul lor în catena polipeptidică, determină proprietățile specifice ale diverselor proteine.

S-a stabilit că macromoleculele proteinelor au anumite *conformații* bine determinate. Multe dintre ele au formă de elice (de ex. de forma unui arc făcut din sîrmă de oțel), datorită în special legăturilor de hidrogen din interiorul macromoleculelor. Altele, mai ales cînd sînt mult alungite prin tracțiune mecanică, au conformație de fibre, în care macromoleculele sînt orientate paralel.

Modificarea conformației naturale a proteinelor, de exemplu prin ruperea legăturilor de hidrogen din interiorul macromoleculelor, se manifestă prin schimbarea aspectului și proprietăților proteinelor. Fenomenul acesta este numit *denaturare*.

Cel mai cunoscut exemplu este modificarea pe care o suferă albușul de ou la încălzire. În acest caz denaturarea este *ireversibilă*. În alte cazuri se poate realiza denaturarea unei proteine prin metode mai blînde, de exemplu prin schimbarea acidității mediului, prin adăugarea de săruri, sau prin adăugarea unei substanțe care formează ușor legături de hidrogen cu proteina (de ex. ureea). Denaturarea se recunoaște în acest caz prin pierderea proprietăților specifice ale proteinei (de ex. o enzimă astfel tratată pierde proprietatea de a cataliza reacțiile specifice pe care le influențează în mod normal.) Acest gen de denaturare este *reversibil*. Îndepărtînd cauza, de exemplu revenind la aciditatea inițială, proteina își recapătă proprietățile ei inițiale (de ex. pe cele de catalizator, în cazul unei enzime).

EXPERIENȚE. Se prepară o *soluție de albumină* agitînd albușul unui ou cu circa 100 ml apă și decantînd lichidul aproape limpede de deasupra.

a. Se încălzesc într-o eprubetă 5—6 ml soluție de albumină. La un moment dat soluția se tulbură și precipită proteina denaturată.

b. Peste 5—6 ml soluţie de albumină se toarnă 1 ml acid clorhidric conc. Albumina precipită şi soluţia se tulbură.

c. Peste 5—6 ml soluţie de albumină se toarnă 1 ml soluţie concentrată de azotat sau sulfat de cupru. Se formează un precipitat albastru deschis.

d. Peste 3 ml soluţie de albumină se toarnă 2 ml soluţie de hidroxid de sodiu 40% şi se încălzeşte la fierbere. La un moment dat se formează un precipitat de proteină denaturată. După 5—6 minute de fierbere precipitatul se dizolvă, iar soluţia devine aproape limpede. Proteina a fost hidrolizată la amino-acizi. Se adaugă 1 ml soluţie conc. de sulfat sau azotat de cupru. Apare o coloraţie violetă-murdară, caracteristică complecşilor dintre amino-acizi şi ionii de Cu^{2+}.

Proteine mai importante. Numărul proteinelor care au fost identificate în organismele animale şi vegetale este atît de mare, încît aici nu ne putem ocupa decît de cîteva dintre ele. Le vom diviza în trei clase principale :

1. *Proteine fibroase.* Scheletele şi tegumentele exterioare (pielea, părul, unghiile) animalelor sînt compuse din proteine insolubile în apă şi în soluţiile de electroliţi. Cele mai importante sînt *keratina,* din păr, pene, unghii, copite etc. şi *colagenul*, componenta principală a pielii şi a părţii organice din oase.

Proteinele din această clasă au structură fibroasă. Fiind insolubile, masele lor moleculare nu sînt exact cunoscute, dar ele trebuie să fie foarte mari. (Metodele de determinare a maselor moleculare se bazează pe folosirea de soluţii.) Colagenul (cu masa moleculară 300 000 sau mai mult) suferă, cînd este încălzit mai multă vreme cu apă, o rupere în molecule mai mici, solubile în apă. Acestea formează *gelatina* sau *cleiul* (masă moleculară variabilă, 70 000—90 000).

Gelatina este solubilă în apă caldă, dar formează cu apa rece sau la răcirea soluţiei un *gel* sau *piftie*. Keratina şi colagenul nu sînt atacate de enzimele proteolitice (enzimele care hidrolizează proteinele) : gelatina este hidrolizată de aceste enzime.

Mătasea naturală este produsă de două glande ale viermelui de mătase. În aceste glande, proteinele sînt conţinute sub formă de soluţie concentrată vîscoasă. În această soluţie macromoleculele sînt neorientate. Ele suferă o primă orientare la trecerea prin orificiul îngust al glandei şi o a doua, în operaţia de etirare a firului, pe care viermele o efectuează cu lăbuţele sale (comparaţi cu etirarea mecanică practicată la fabricarea fibrelor artificiale, pag. 153). În această stare întinsă se stabilesc legături de hidrogen transversale între macromoleculele ce constituie fibra de mătase.

Materia macromoleculară fibroasă care constituie fibra de mătase propriu-zisă este o proteină numită *fibroină*. Fibrele de fibroină sînt înconjurate de o proteină amorfă, cleioasă, *sericina*. Aceasta se îndepărtează, în cursul prelucrării, prin fierbere cu apă şi săpun.

Lîna (părul ovinelor) este compusă din keratină, distingîndu-se printr-un procent mare de sulf (3%), ceea ce corespunde la circa 12% cisteină (vezi pag. 162). Este insolubilă în toţi solvenţii şi prezintă o mare inerţie faţă de agenţii chimici şi faţă de enzimele sucurilor digestive.

2. *Proteinele globulare*, numite astfel fiindcă macromoleculele lor au formă de mici globule, există în natură în număr foarte mare şi se împart în mai multe clase. Cele mai multe dintre proteinele globulare sînt solubile în apă sau în soluţii diluate de săruri.

a. Proteinele din sînge. Sîngele este o suspensie a unor corpuscule relativ mari, vizibile la microscop, globulele roșii și globulele albe, într-un lichid omogen numit *plasmă.* Globulele roșii conțin proteina roșie din sînge numită *hemoglobină.* Plasma conține în soluție trei grupe de proteine, cuprinse sub denumirea de *fibrinogen, globuline* și *albumine.* Fibrinogenul este acea proteină care coagulează ușor formînd un gel ireversibil, *fibrina.* Este cunoscut rolul important jucat de coagularea sîngelui pentru „închiderea" rănilor, prima condiție a vindecării lor.

Lichidul rămas după îndepărtarea globulelor (prin centrifugare) și a fibrinogenului (prin precipitare) conține mai multe proteine numite albumine și globuline. Primele sînt solubile în apă curată, ultimele numai în soluții diluate de electroliți (de exemplu în soluție de clorură de sodiu).

Printre globuline se numără *anticorpii,* proteine sintetizate de organism pentru a se apăra de proteinele străine (numite antigeni) produse de microorganisme sau introduse în organism întîmplător și care sînt toxice sau au alte efecte nocive asupra organismului gazdă. Bolile infecțioase se datoresc proteinelor (toxinelor) produse de microorganisme. Anticorpii formează cu antigenii precipitate insolubile, făcîndu-i astfel inofensivi pentru organismul gazdă. Pentru fiecare antigen, introdus în mediul intern al unui animal, organismul acestuia produce un anticorp specific, care formează un precipitat numai cu acest antigen. Astfel de exemplu hemoglobina de om produce în sîngele de iepure un anticorp care precipită cu hemoglobina de om, dar nu precipită cu hemoglobina altor animale.

b. Mușchii animalelor conțin mai multe proteine, printre care unele sînt responsabile pentru contracția musculară. Fenomenul contracției musculare se bazează probabil pe o modificare a conformației macromoleculelor de proteină. Energia necesară pentru producerea lucrului mecanic de către mușchi provine din transformări biochimice ale hidraților de carbon. La acest proces complicat iau parte și unele enzime, conținute în celulele mușchiului.

c. Vegetalele conțin de asemenea proteine specifice, deși în cantitate mai mică decît țesuturile animale. Vom menționa în mod deosebit proteinele din cereale, cum sînt *glutenul* din bobul de grîu și *zeina* din porumb care măresc valoarea alimentară a acestor semințe.

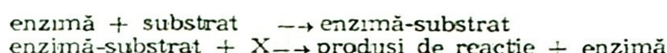
d. Unii *hormoni,* produși de secreție internă ai unor glande, care au rolul de regulatori ai anumitor funcțiuni din organismul animal, sînt de asemenea proteine.

e. Am întîlnit mai înainte o clasă de catalizatori organici produși de celulele vii, *enzimele.* Enzimele sînt proteine.

Organismele vii realizează reacții foarte complicate, de exemplu sinteze de substanțe cu structuri de o mare complexitate, folosindu-se pentru aceasta de căi mult deosebite de cele aplicate de chimiști în laboratoare și în industrie. Pentru producerea reacțiilor lor, organismele dispun de catalizatori de o eficacitate excepțională, enzimele. În timp ce chimiștii folosesc, în reacțiile lor, acizi sau baze tari, solvenți neapoși și temperaturi ridicate, enzimele realizează reacții la temperaturi joase (temperatura ambiantă sau 37°), în soluții apoase, aproape neutre.

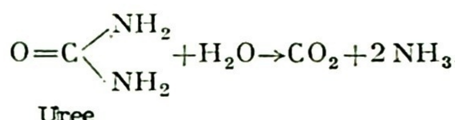
Se știe că un catalizator participă efectiv la reacția chimică, adică formează un compus (nestabil) cu un reactant. Acest compus se descompune însă repede dînd produșii de reacție și catalizatorul neschimbat. În acest fel, deși participă la reacție, catalizatorul se regenerează necontenit în cursul procesului chimic. Enzimele nu diferă în această privință de catalizatorii simpli. O enzimă formează cu substanța asupra căreia acționează (numită, în general, *substrat*) un compus nestabil. Acest

compus reacționează apoi cu viteză mare cu un reactant *X* (de exemplu apă, în cazul unei hidrolize), dînd produșii de reacție și enzima inițială.



enzimă + substrat ⟶ enzimă-substrat
enzimă-substrat + X ⟶ produși de reacție + enzimă

O anumită enzimă catalizează numai un număr mic de reacții și de multe ori o singură reacție, spre deosebire de catalizatorii obișnuiți anorganici (acizi, baze, catalizatori de hidrogenare etc.) care catalizează practic toate reacțiile de un anumit tip (de exemplu toate hidrolizele sau toate reacțiile de hidrogenare). Cu alte cuvinte, enzimele sînt calatizatori *specifici*. Enzima numită urează, de exemplu, care catalizează reacția :



$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,NH_3$$

Uree

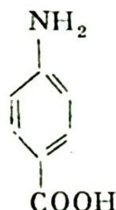
este specifică pentru uree. Dacă încercăm să folosim urează pentru a realiza o reacție analogă a unui compus foarte asemănător, N-metilureea, nu observăm cataliză.

De aici se poate deduce că pe suprafața enzimei există o aranjare specială a atomilor (în funcție de amino-acizii din care este construită enzima), care permite legarea unei molecule de uree, dar care nu se potrivește și pentru metiluree.

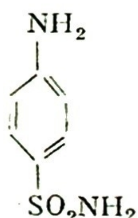
S-a putut dovedi că nu toată catena polipeptidică a enzimei participă la actul propriu-zis al catalizei, ci numai o mică porțiune a ei, sau uneori poate chiar numai un anumit amino-acid. Această regiune a catenei polipeptidice este numită *centru activ al enzimei.*

Existența centrilor activi este dovedită, de exemplu, de faptul că o reacție enzimatică poate fi oprită sau încetinită de prezența unor cantități mici de substrat fals. Un substrat fals este o substanță foarte asemănătoare cu substratul real. Substratul fals seamănă suficient de mult cu cel real pentru ca să se poată lega de centrii activi ai enzimei, însă nu se mai poate desface de aceștia pentru a da produși de reacție și a libera centrii activi. Astfel, centrii activi ai enzimei sînt blocați de substratul fals ; acțiunea enzimei este inhibată.

Multe medicamente își exercită acțiunea lor curativă inhibînd procese enzimatice vitale în microorganismele patogene, și anume reacționînd ca un fals substrat. Unele bacterii, cum ar fi *Staphylococcus*, au nevoie în procesul lor de dezvoltare de un amino-acid aromatic, acidul *para*-aminobenzoic. Ele se pot înmulți și pot crește în organismul omului deoarece în sînge și în țesuturi se găsesc suficiente cantități din această substanță. Primul medicament folosit cu succes pentru tratarea infecțiilor produse de aceste bacterii a fost sulfanilamida.



Acid *para*-aminobenzoic



Sulfanilamidă

O enzimă care folosește ca substrat acidul *para*-aminobenzoic poate fi „păcălită" de sulfanilamidă. Într-adevăr, moleculele celor doi compuși sînt foarte asemănătoare ca mărime, formă și proprietăți chimice. Acțiunea sulfanilamidei se explică deci prin aceea că ea formează un compus cu enzima, blocînd centrii activi. Aceștia nu mai sînt astfel disponibili pentru substratul necesar bacteriei, acidul *para*-aminobenzoic.

Deși se cunosc unele aspecte importante ale reacțiilor enzimatice, mecanismul amănunțit al acțiunii enzimelor nu este încă bine cunoscut. Cercetarea acestuia constituie una din marile probleme actuale ale biochimiei.

3. Proteide. Se numesc *proteide*, proteinele care conțin, în afară de catene polipeptidice de amino-acizi, și grupe străine cu structură chimică diferită. Se disting mai multe clase de proteide.

a. *Fosforproteidele* conțin, legate de catena polipeptidică, grupe de acid fosforic esterificat, R—O—$PO(OH)_2$. Vom menționa *caseina*, cea mai importantă proteină din lapte, (circa 80% din totalul proteinelor din lapte). Caseina este conținută în lapte sub forma sării de calciu, solubilă în apă. Caseina nu coagulează (nu se denaturează) la fierberea laptelui (pielița ce se formează pe laptele fiert provine dintr-o altă albumină din lapte, care este denaturabilă). Prin acidularea laptelui, caseina precipită și totodată pierde conformația globulară, adoptînd o formă fibroasă, cu proprietățile unui adeziv foarte rezistent (clei de caseină).

Sub acțiunea unei enzime, conținută în stomacul animalelor tinere (*chiagul* sau *renina*), caseina din lapte precipită (ca sare de calciu), dînd naștere *brînzei*.

b. Cromoproteidele sau *metaloproteidele*. Cel mai important reprezentant al acestei clase de proteide este ***hemoglobina*** din globulele roșii ale sîngelui. Hemoglobina este compusă dintr-o proteină (incoloră) *globina* (96%) și o substanță, intens colorată, *hemul* (4%). Hemul, de culoare roșie, este un compus cu structură relativ complicată, conținînd patru atomi de azot. De aceștia este legat complex un atom de fer bivalent.

Hemoglobina se combină reversibil cu molecule de oxigen, care se leagă slab de atomul de fer al hemului. Se formează astfel *oxi-hemoglobină* (care conține o moleculă O_2 la o moleculă de hem):



$$\text{Hemoblogină} + O_2 \rightleftarrows \text{Hemoglobină-}O_2 \text{ (oxi-hemoglobină)}$$

În plămîni, unde concentrația de oxigen este mare, hemoglobina se combină cu oxigenul. Cînd sîngele, în cursul circulației sale, ajunge în capilarele organelor, unde concentrația de oxigen este mică, oxi-hemoglobina se descompune în componente, punînd în libertate molecule O_2. Acestea difuzează prin pereții capilarelor, în țesuturi, unde iau parte la diferite reacții de oxidare. Hemoglobina este deci un vehicul al oxigenului de la plămîni la organe. Invers, sîngele se încarcă în capilare cu bioxid de carbon provenit din oxidările substanțelor din celule. Bioxidul de carbon este transportat de sînge la plămîni, unde este pus în libertate și eliminat prin expirație.

Hemoglobina se poate combina și cu oxidul de carbon, formînd cu acesta o combinație mai stabilă decît cea cu oxigenul. În cazul inspirării de oxid de carbon, hemoglobina este blocată în acest mod și nu mai poate transporta oxigenul. Acestui fapt se datorește toxicitatea foarte mare a oxidului de carbon.

c. Nucleoproteidele sînt componente deosebit de importante ale tuturor celulelor vii. Ele se compun dintr-o proteină, legată slab de un *acid nucleic*. Acizii

nucleici sînt compuşi macromoleculari, în a căror compoziţie intră acid fosforic, o monozaharidă şi un compus heterociclic conţinînd azot.

Nucleoproteidele sînt de două feluri : unele se găsesc în nucleele celulelor, altele în lichidul din celule. Nucleele celulelor sînt compuse din filamente macromoleculare de acizi nucleici, numite *cromozomi*. Aceştia fixează deosebit de puternic coloranţii organici, devenind astfel vizibili la microscop. La rîndul lor, cromozomii sînt compuşi din elemente mai simple, numite *gene*. În gene se găsesc codificate caracterele ereditare ale vieţuitoarelor. În cursul diviziunii celulare, fiecare cromozom se divide longitudinal în doi cromozomi identici, compuşi din aceleaşi gene. Aşa se explică pe de o parte asemănările dintre părinţi şi copii, iar pe de altă parte păstrarea caracterelor distinctive în cursul vieţii aceluiaşi individ, deşi, după cum se ştie, celulele sale se reînnoiesc necontenit prin diviziune. Acizii nucleici joacă un rol important şi în sinteza proteinelor în celule, fiecare moleculă de acid nucleic servind ca un fel de tipar pentru producerea de macromolecule de proteine identice între ele. Aşa se explică *specificitatea proteinelor*, despre care s-a mai vorbit (adică identitatea proteinelor unor organe, indivizi şi specii).

Germenii care provoacă bolile infecţioase sînt fie *microorganisme (bacterii)*, fie *virusuri*. Microorganismele sînt celule vii, vizibile la microscop, ce se înmulţesc normal prin diviziune celulară şi pot fi cultivate în medii sau soluţii ce conţin substanţele hrănitoare necesare vieţii lor. Virusurile sînt particule mult mai mici, invizibile la microscop şi care străbat prin filtrele cu pori fini care reţin bacteriile.

Printre maladiile transmise de virusuri se numără : turbarea, pojarul, variola, poliomielita, gripa, guturaiul şi unele boli ale plantelor.

Virusurile nu se înmulţesc pe medii de cultură, ci numai în interiorul celulelor vii ale animalului sau plantei gazdă, folosind nu numai materialele acestei celule (amino-acizii şi componentele acizilor nucleici), ci şi energia eliberată în anumite reacţii chimice ale celulelor gazdei (în metabolismul acestor celule). Fireşte, după cîtva timp celula gazdă este omorîtă şi virusul atacă alte celule.

Virusurile multor boli au fost izolate în stare pură, multe chiar în stare cristalizată. Ele sînt deci substanţe şi anume, prin compoziţia lor, sînt nucleoproteide. Pe de altă parte, prin faptul că ele se reproduc (deşi numai în interiorul unor celule vii), virusurile prezintă caracter de fiinţe vii. Virusurile pot fi deci considerate ca o formă intermediară între materia vie şi cea fără viaţă.

Digestia şi asimilaţia proteinelor. Organismul animal nu are facultatea, ca plantele, de a asimila combinaţiile anorganice ale azotului. Animalele sînt deci nevoite să utilizeze proteinele conţinute în hrana lor. Acestea nu pot fi însă utilizate ca atare, căci animalele asimilează numai amino-acizi liberi nu şi proteine sau peptide. În cursul digestiei proteinele sînt hidrolizate pînă la amino-acizi. Hidroliza proteinelor are loc în mai multe etape succesive, fiecare catalizată de o altă enzimă.

La digestia proteinelor iau parte numeroase *enzime proteolitice (proteaze)*. Sucul stomacal conţine o enzimă, numită *pepsină*, care atacă macromoleculele proteinelor în dreptul anumitor amino-acizi. Pepsina este secretată de mucoasa stomacului şi este activă numai în mediul relativ puternic acid (conţinînd HCl) din stomac. Pepsina rupe macromoleculele proteinelor în fragmente mari (polipeptide).

În intestinul subţire, produsele digestiei din stomac vin în contact cu alte enzime, cele mai multe produse de pancreas şi deversate în intestin. Toate aceste enzime sînt active numai în mediul slab alcalin din intestin. Una din aceste enzime,

tripsina, hidrolizează de asemenea proteine, dar în alte poziţii ale catenei polipeptidice decît pepsina. În modul acesta se formează peptide, care sînt apoi hidrolizate pînă la amino-acizi de către enzime specifice, numite *peptidaze*.

Principalele alimente au aproximativ următoarele conţinuturi în proteine :

Carnea de bovine	20%
Laptele	3
Ouăle	12
Grîul (făina integrală)	14
Grîul (făina cernută)	11
Porumbul	8

Organismul animalelor superioare nu poate sintetiza decît anumiţi amino-acizi (folosind azotul din alţi amino-acizi din hrană, şi produşi de descompunere biochimică ai hidraţilor de carbon). Alţi amino-acizi, pe care organismul animal nu-i poate sintetiza (amino-acizi indispensibili) trebuie să fie conţinuţi în hrană în cantitate suficientă. Carnea şi laptele conţin toţi amino-acizii indispensabili, unele proteine vegetale însă nu conţin anumiţi amino-acizi. Astfel principala proteină din porumb, zeina, nu conţine lisină şi conţine prea puţin triptofan (v. formulele celor doi amino-acizi la pag. 162). De aceea, porumbul singur este un aliment incomplet şi el trebuie completat cu alte alimente bogate în proteine, în special cu produse lactate sau carne.

Despre alimentaţia animalelor superioare. Pentru a se putea dezvolta şi menţine în viaţă, organismul animal are nevoie de *energie*. Această energie este consumată pentru efectuarea de lucru mecanic în cursul diferitelor mişcări şi activităţi fizice, pentru menţinerea constantă a temperaturii corpului (care pierde căldură în contact cu mediul mai rece), pentru întreţinerea unor funcţii vitale (respiraţie, activitate circulatorie, activitate nervoasă etc.) şi pentru sintetizarea unor substanţe necesare organismului, prin reacţii în care se absoarbe energie (reacţii endoterme). Toată această energie, este produsă prin transformarea chimică a unor substanţe din alimente, cu ajutorul oxigenului luat din aer, în cursul unor reacţii *exoterme*. Substanţele acestea sînt : proteinele, hidraţii de carbon (zaharidele) şi grăsimile.

Valoarea energetică a alimentelor este apreciată în kilocalorii (produse la arderea alimentelor în calorimetru).

Mai jos sînt redate valorile calorice aproximative ale principalelor alimente, exprimate în kilocalorii de 100 grame produs alimentar :

Carne de vită slabă	180—200	Unt	750
Carne grasă (porc)	260	Zahăr	400
Slănină	850	Făină grîu	360
Carne găină	100—150	Pîine albă	260
Lapte de vacă	36	Cartofi fierţi	95
Brînză slabă	150	Spanac fiert	55
Brînză grasă	300—400	Varză	32

Mai prezentăm, în tabelul următor, necesarul zilnic de kilocalorii pentru om :

	Bărbat (70 kg)	Femeie (56 kg)	Copil (35 kg)
sedentar	2500	2100	—
activitate mijlocie	3000	2500	2500
muncă grea	4500	3000	—
alăptare	—	3000	—

În afară de energie, organismul mai are nevoie de *substanțe* din care să-și „construiască" celulele sau care să-i asigure menținerea anumitor funcții. Unele din aceste substanțe se găsesc ca atare în alimente, de exemplu ioni Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, vitaminele, iar altele rezultă în organism prin transformarea proteinelor, hidraților de carbon și grăsimilor. Hidrații de carbon și grăsimile se pot înlocui în parte (dar nu în întregime) unele prin altele. Grăsimile, de exemplu, sînt sintetizate în organism din unii produși de descompunere ai hidraților de carbon. Proteinele și vitaminele trebuie să fie însă conținute, într-o alimentație normală, în anumite cantități minimale.

Cantitatea necesară de proteine pe zi este de aproximativ 70 g la bărbat, 60 g la femeie (100 g în cursul alăptării), 70 g la copii de peste 10 ani.

Vitaminele sînt componente ale alimentelor, necesare organismului animal. Cum acesta nu poate sintetiza vitamine, ele trebuie să fie introduse o dată cu hrana și sînt deci componente indispensabile ale acesteia. Lipsa de hrană a vitaminelor provoacă îmbolnăviri grave, numite *avitaminoze,* care pot duce pînă la moartea animalelor. Simptomele bolii dispar dacă se introduc din nou în hrană vitaminele care lipsesc.

Vitaminele sînt necesare organismului în cantități foarte mici. Ele au o acțiune de reglare a anumitor funcțiuni ale organismului și se aseamănă prin aceasta cu enzimele și cu hormonii (care însă sînt sintetizate de organismul animal). Unele vitamine sînt, de altfel, folosite de organismul animal chiar în sinteza anumitor enzime.

Se cunosc circa 15 vitamine, cu funcțiuni și structuri chimice foarte diverse. Se deosebesc două clase de vitamine, cele solubile în apă și cele solubile în grăsimi.

Printre vitaminele solubile în apă vom menționa, în primul rînd, *vitamina C (acidul ascorbic).* Lipsa din hrană a acestei vitamine, de exemplu din cauza unei diete îndelungate cu alimente conservate, provoacă o maladie numită scorbut. Vitamina C se găsește în plantele proaspete, în special în lămîi, ardei, fructul de măceș etc. Cantitatea necesară este de circa 50 mg pe zi. Celelalte vitamine sînt necesare în cantități mult mai mici (circa 1 mg).

Vitaminele B_1, B_2, B_6 sînt necesare organismului pentru sintetizarea unor enzime ce servesc în procesele de degradare biologică a hidraților de carbon și în sinteza anumitor amino-acizi. *Vitamina B_{12} (vitamina antianemică),* care conține cobalt, joacă un rol în producerea globulelor roșii ale sîngelului.

Printre vitaminele solubile în grăsimi vom menţiona *vitaminele A* şi *D*. Prima joacă, între altele, un rol în procesul înregistrării imaginii vizuale pe retină. *Vitamina D*, numită şi *calciferol*, contribuie la asimilarea calciului şi deci la formarea oaselor. Ea este importantă mai ales pentru dezvoltarea normală a animalelor tinere în curs de creştere. Vitaminele A şi D se găsesc în uleiul de peşte, mai ales în grăsimea extrasă din ficatul anumitor peşti marini.

Hrana obişnuită nu conţine nici vitamina A, nici vitamina D. În ea se găsesc însă nişte substanţe care au o structură foarte apropiată de cea a acestor vitamine. Ajunse în organism, substanţele acestea, numite *provitamine*, sînt transformate în vitaminele propriu-zise. În cazul vitaminei D, această transformare are loc pe cale fotochimică, sub acţiunea luminii ultraviolete.

Vitaminele se utilizează mult şi ca medicamente. Majoritatea vitaminelor folosite în acest scop se obţin, în prezent, prin sinteze chimice, uneori complicate, comportînd un mare număr de etape intermediare.

EXERCIŢII

1. *Cîţi amino-acizi aromatici (cu cîte o singură grupă COOH şi* NH_2*) pot deriva de la acidul benzoic? Cum s-ar putea prepara aceşti acizi, folosind metode cunoscute?*
2. *Cum se explică faptul că amino-acizii au puncte de topire foarte ridicate în comparaţie cu alte substanţe organice cu mase moleculare apropiate? De ce nu se dizolvă amino-acizii în solvenţi organici?*
3. *Ce produşi rezultă la tratarea glicocolului, respectiv alaninei, cu acid azotos? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.*
4. a. *Scrieţi formula esterului etilic al glicocolului.*
   b. *Cum credeţi că se modifică proprietăţile de acid-bază ale unui amino-acid prin esterificare?*
5. *Prin ce reacţie chimică putem face să dispară proprietăţile bazice ale unui amino-acid, păstrînd însă în moleculă atomul de azot?*
6. *Am întîlnit la pagina 151 unele exemple de poliamide (nylon, relon). Aceşti compuşi macromoleculari conţin, ca şi peptidele, grupa* CONH. *Credeţi că este corect ca ei să fie numiţi peptide (sau polipeptide)? Justificaţi răspunsul.*
7. *Scrieţi formula unei tripeptide în care următorii amino-acizi se succed în ordinea indicată: glicocol-alanină-glicocol.*
8. *Cîte tripeptide, conţinînd glicocol şi alanină, pot exista? Scrieţi structurile lor.*
9. a. *Ce conţinut de azot (în %₀ de masă) are o tripeptidă formată din trei resturi de glicocol?* b. *Dar o polipeptidă ipotetică formată din 50 de resturi de glicocol?*
10. *Care este conţinutul maxim de azot, posibil într-o proteină?*

CAPITOLUL XVII

IZOMERIE OPTICĂ

Lumină polarizată. Se știe că lumina este un fenomen electromagnetic. Un fascicul luminos este alcătuit din *unde electromagnetice* în care cîmpul electric și cel magnetic sînt perpendiculare unul pe altul. Vectorii celor două cîmpuri variază oscilant, transversal față de direcția de propagare a undelor (fig. 30).

Lumina naturală este constituită din unde electromagnetice de diferite frecvențe (și deci cu lungimi de undă diferite). Se poate produce

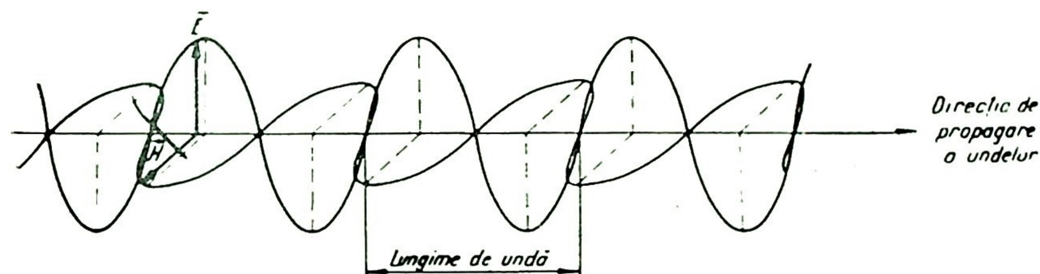


Fig. 30. O undă electromagnetică $\vec{E}$ reprezintă vectorul cîmpului electric, iar $\vec{H}$ vectorul cîmpului magnetic.

însă lumină în care toate undele au aproximativ aceeași lungime de undă, de exemplu trecînd lumină naturală prin filtre colorate care absorb cea mai mare parte din radiații, lăsînd să treacă numai undele de o anumită lungime de undă. Această lumină se numește *lumină monocromatică*. Adesea se folosește ca sursă de lumină monocromatică radiația emisă de vaporii incandescenți de sodiu, corespunzătoare liniei galbene din spectrul de emisie al sodiului (lungimea ei de undă este de 5893 Å).

Undele care alcătuiesc un fascicul de lumină monocromatică, deși au aceeași lungime de undă și aceeași direcție de propagare, sînt încă deosebite între ele. Una din deosebiri constă în aceea că perechile de vectori electric $(\vec{E})$ și magnetic $(\vec{H})$ sînt orientate diferit, la întîmplare,

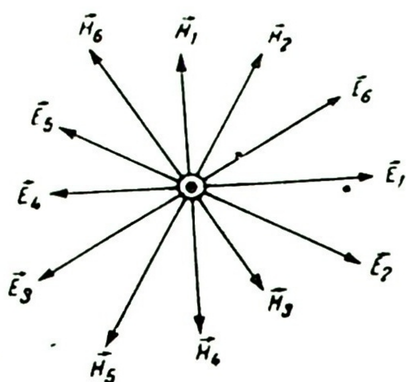


Fig. 31. Un fascicul de lumină naturală. (Direcția de propagare a undelor este perpendiculară pe planul hîrtiei ; sensul de propagare este dinspre planul hîrtiei spre ochiul observatorului).

în jurul direcției de propagare (fig. 31). Există procedee care permit separarea și alegerea undelor ale căror vectori electric și magnetic se găsesc fiecare în cîte un singur plan. De exemplu, o suprafață lucioasă de dielectric reflectă preferențial undele al căror vector electric este paralel cu suprafața de reflexie. Lumina astfel reflectată se numește *lumină polarizată*. Planul care conține direcția de propagare și vectorii de cîmp electric ai undelor se numește *planul luminii polarizate*. Se poate produce lumină într-un cristal, așa cum se arată la fizică.

Activitate optică. Unele substanțe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate, atunci cînd sînt străbătute de aceasta. Această proprietate se numește *activitate optică*, iar substanțele se numesc *optic active*. Unele substanțe optic active, plasate între sursa de lumină și ochiul observatorului, deviază planul luminii polarizate spre dreapta (în sensul rotirii acelor ceasornicului) ; acestea se numesc *dextrogire* și se notează cu semnul (+) (uneori cu litera *d*) așezat în fața numelui sau formulei substanței respective. Alte substanțe rotesc planul luminii polarizate spre stînga (contrar sensului acelor ceasornicului) și se numesc *levogire*, notîndu-se cu (—) (sau litera *l*).

Substanțele optic active se împart în două clase, după cum activitatea optică se datorește structurii cristalului sau structurii moleculei. Un exemplu din prima clasă este acela al cuarțului, care apare în natură într-o formă dextrogiră și una levogiră. Din aceeași clasă mai fac parte cloratul de sodiu, sulfatul de zinc, cinabrul (sulfura de mercur naturală) și altele. Prin topire sau dizolvare, activitatea optică a acestor substanțe cristaline dispare.

Din cea de-a doua clasă fac parte mai ales substanțe organice, cum sînt acidul tartric, acidul lactic, zahărul, uleiul de terebentină și multe altele. În orice stare de agregare (solidă, lichidă sau gazoasă), precum și în soluție, acestea rotesc planul luminii polarizate. Activitatea lor optică se datorește deci structurii moleculelor. Numai această clasă de substanțe optic active prezintă interes pentru chimia organică. Vom vedea mai departe de ce aceste molecule prezintă activitate optică.

Mărimea unghiului cu care o substanță rotește planul luminii polarizate este proporțională cu grosimea stratului de substanță străbătut de lumină. Dacă aceasta este sub formă de soluție, unghiul este proporțional cu grosimea stratului de soluție și cu concentrația ei.

Există aparate în care se produce lumină monocromatică polarizată și care permit măsurarea unghiului cu care o substanță optic activă rotește planul luminii polarizate. Un astfel de aparat se numește *polari-*

metru. Cu ajutorul polarimetrului se pot determina și concentrațiile soluțiilor de substanțe optic active, dacă se cunosc dinainte valorile unghiurilor de rotație corespunzătoare unei anumite scări de concentrații. Această metodă rapidă și sigură este utilizată în industrie în procesele de fabricare a unor substanțe care sînt optic active, cum ar fi zahărul, nicotina, cocaina etc. Măsurătorile efectuate după anumite instrucțiuni constituie procedee de control oficiale, recunoscute internațional.

Enantiomeri. Orice substanță dextrogiră există și într-o formă izomeră levogiră. Asemenea perechi de izomeri se numesc *enantiomeri* (sau *antipozi optici*). Enantiomerii au proprietăți fizice și chimice identice, cu excepția uneia singure : sensul rotirii planului luminii polarizate ; cei doi enantiomeri ai unei substanțe rotesc planul luminii polarizate în sens opus, cu un număr egal de grade.

Racemici. Amestecul, în părți egale, din enantiomerul dextrogir cu cel levogir al aceleiași substanțe este optic inactiv, prin compensație. Un asemenea amestec se numește *racemic* și se notează cu semnul (±) (uneori și *dl*).

Cum enantiomerii au aceleași proprietăți fizice și chimice, racemicii nu pot fi separați în enantiomeri prin metodele obișnuite, cum sînt distilarea, cristalizarea etc., fiindcă toate aceste metode se bazează tocmai pe diferențe între proprietățile fizice ale substanțelor. Se cunosc însă o serie de metode speciale, descoperite de Louis Pasteur, pe la 1850, care permit separarea racemicilor în enantiomeri.

Atom de carbon asimetric. Examinarea unui mare număr de substanțe a dus la concluzia că activitatea optică este o proprietate a moleculelor determinată de structura lor sterică (adică spațială). Acel capitol al chimiei care se ocupă de forma spațială a moleculelor se numește *stereochimie*. Modul în care sînt aranjați în spațiu atomii într-o moleculă se numește *configurația* moleculei (spre deosebire de termenul *structură*, care în general nu indică aranjarea spațială a atomilor ci numai natura legăturilor dintre ei).

Sînt optic active numai acele substanțe ale căror molecule au o *configurație asimetrică*. Despre un obiect se spune că este asimetric dacă el nu se poate suprapune, prin mișcări de translație sau de rotație în spațiu, peste imaginea sa într-o oglindă (sau, mai corect, peste un obiect, real sau imaginar, corespunzînd acelei imagini). Astfel de obiecte nesuperpozabile sînt mîna dreaptă și mîna stîngă, sau două șuruburi, unul cu filet de dreapta altul cu filet de stînga etc.

Cel mai obișnuit tip de molecule optic active, întîlnite în chimia organică, își datoresc asimetria lor configurației tetraedrice a atomilor de carbon. Se știe că cele patru covalențe ale atomului de carbon (în combinații saturate) au o orientare tetraedrică. Amintim că un tetraedru regulat este un poliedru avînd patru fețe triunghiuri echilaterale egale. Tetraedrul are deci patru colțuri (fig. 32).

Atomul de carbon este imaginat în centrul tetraedrului, cu cele patru covalențe dirijate spre cele patru colțuri (fig. 33). Această aranjare reprezintă cea mai uniformă distribuție posibilă în spațiu a covalențelor unui atom tetravalent. Unghiul dintre două valențe ale atomului tetraedric (regulat) este de 109°28′. Figura 34 reprezintă formula de configurație a unei molecule simple, molecula de metan (CH_4), în care legăturile sînt orientate tetraedric.

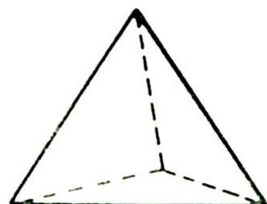


Fig. 32. Un tetraedru regulat.

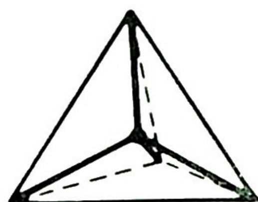


Fig. 33. Modelul tetraedric al atomului de carbon.

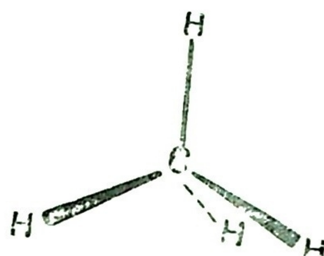


Fig. 34. Formula de configurație (în perspectivă) a metanului (legăturile sînt orientate tetraedric).

Se numește *atom de carbon asimetric,* un atom de carbon legat de patru atomi diferiți sau grupe diferite de atomi (patru *substituenți* diferiți). O moleculă care conține un atom de carbon asimetric poate exista în două forme diferite, care se găsesc între ele în aceeași relație ca un obiect față de imaginea sa în oglindă. Aceste forme nu se pot suprapune prin nici un fel de mișcare de rotație sau translație. Una din aceste forme reprezintă enantiomerul dextrogir, iar cealaltă pe cel levogir (fig. 35).

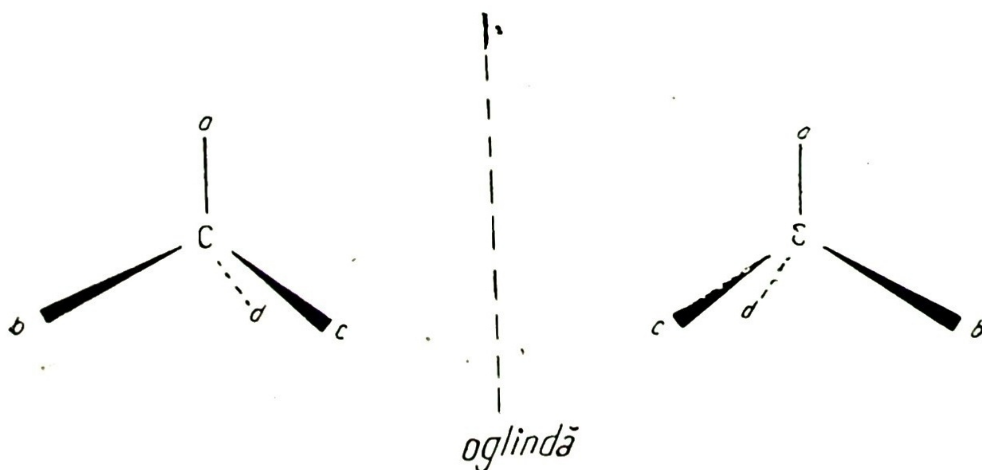
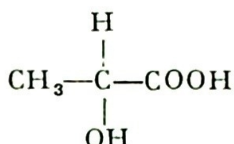


Fig. 35. Reprezentare schematică a unei perechi de enantiomeri.

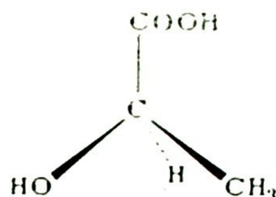
Compuși optic activi. Un exemplu de compus organic optic activ este acidul lactic. În acidul lactic, atomul de carbon din poziția 2 a catenei este asimetric, deoarece este legat de patru substituenți diferiți : H, CH_3, HO și COOH.



Acid lactic (formulă uzuală)



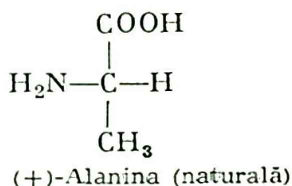
Acid lactic (formulă de structură mai dezvoltată)



Acid lactic (formulă de configurație a unuia dintre cei doi enantiomeri)

Acidul lactic poate exista în două forme optic active, enantiomerul dextogir și enantiomerul levogir. Bineînțeles se cunoaște și forma racemică, adică amestecul celor doi enantiomeri în proporție egală. Foarte mulți hidroxi-acizi sînt optic activi și, în consecință, apar în forma a doi sau mai mulți izomeri optici.

Izomeria optică se mai întîlnește și în multe alte clase de substanțe. Un α-amino-acid, de exemplu, este optic activ dacă radicalii R_1 și R_2 sînt diferiți (unul din ei poate fi chiar hidrogen) ; atomul de carbon central este atunci asimetric (fig. 36). Aminoacizii din natură apar, cu puține excepții, în una singură din formele enantiomere, de ex. :



(+)-Alanina (naturală)

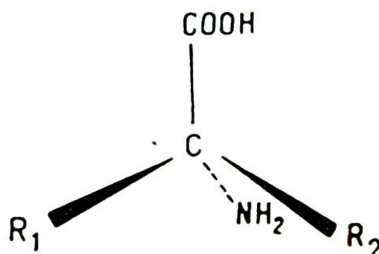
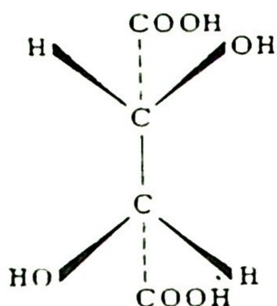


Fig. 36. Formula generală, de configurație, a unui α-amino-acid.

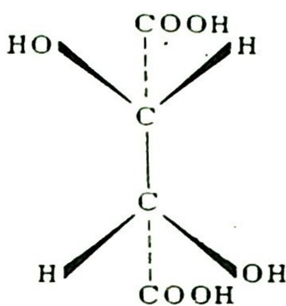
Există și compuși care au în moleculă mai mulți atomi de carbon asimetrici. Cînd o moleculă conține doi atomi de carbon asimetrici, sînt posibili patru izomeri optici (două perechi de enantiomeri) ; o moleculă cu trei atomi de carbon asimetrici poate exista în forma a 8 izomeri optici (patru perechi de enantiomeri). În genaral, pentru o moleculă cu *n* atomi de carbon asimetrici sînt posibili 2^n izomeri optici.

Un exemplu de compus cu doi atomi de carbon asimetrici este *acidul tartric*. El reprezintă însă un caz particular, în care cei doi atomi asimetrici au structură identică, adică sînt legați de substituenți de același tip. Acidul tartric există în forma a doi enantiomeri (care amestecați în pro-

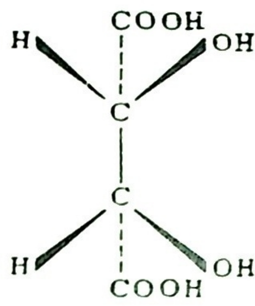
porție egală dau naștere unui racemic) și a unui al treilea izomer steric, numit *acid* mezo-*tartric*, optic inactiv :



Acid (+)-tartric



Acid (—)-tartric

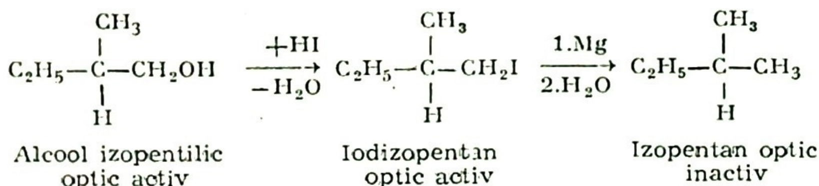


Acid *mezo*-tartric

Acidul tartic dextrogir conține doi atomi de carbon dextrogiri iar acidul tartric levogir conține doi atomi de carbon levogiri. În ambele cazuri acțiunea acestor atomi se însumează. Acidul *mezo*-tartric conține un atom de carbon dextrogir și un atom de carbon levogir. Cum însă acești atomi sînt legați de același fel de substituenți, activitatea lor optică este egală ca mărime, deși opusă ca semn, și se compensează. În felul acesta, molecula în ansamblu este lipsită de activitate optică.

Se poate observa de asemenea că formula de configurație a acidului (+)-tartric nu poate fi suprapusă peste cea a acidului (—)-tartric, care este imaginea sa de oglindire (priviți formulele scrise mai sus). Cei doi izomeri se comportă ca mîna stîngă față de mîna dreaptă ; moleculele lor sînt asimetrice și deci optic active. Dimpotrivă, acidul *mezo*-tartric se poate suprapune peste imaginea sa de oglindire ; moleculele sale sînt simetrice și deci inactive optic.

În cursul transformărilor chimice ale substanțelor optic active, activitatea optică se păstrează uneori, modificîndu-și însă valoarea sau chiar și semnul, iar alteori ea dispare. Activitatea optică dispare atunci cînd este desființată asimetria atomilor de carbon, prin reacții în care doi substituenți devin identici, de exemplu:

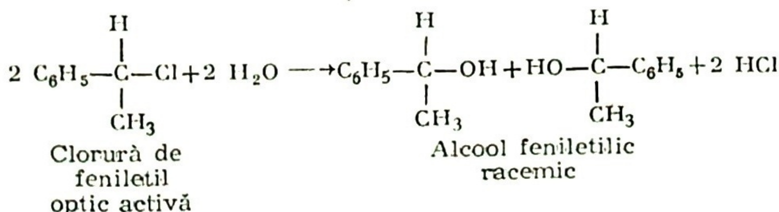


Alcool izopentilic optic activ

Iodizopentan optic activ

Izopentan optic inactiv

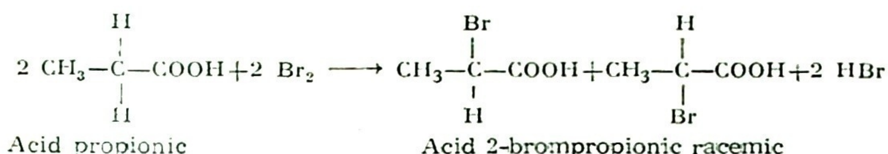
De asemenea, nu se mai observă activitatea optică dacă în reacție se formează un amestec racemic, de pildă la hidroliza clorurii de feniletil optic active :



Clorură de feniletil optic activă

Alcool feniletilic racemic

În unele reacții, pornind de la compușii fără atomi de carbon asimetric se poate ajunge la produși care au în moleculă astfel de atomi. În cele mai multe din aceste cazuri nu se observă apariția activității optice deoarece rezultă amestecuri racemice. Ca exemplu dăm o reacție de substituție, bromurarea acidului propionic :

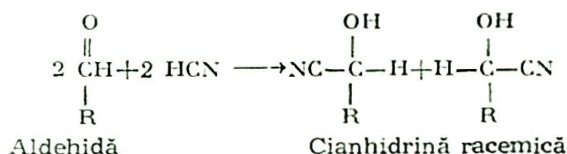


$$2\,CH_3-CH_2-COOH + 2\,Br_2 \longrightarrow CH_3-CHBr-COOH + CH_3-CHBr-COOH + 2\,HBr$$

Acid propionic — Acid 2-brompropionic racemic

Cum cei doi atomi de hidrogen din poziția 2 a acidului propionic sînt echivalenți, din punctul de vedere al structurii moleculei întregi, probalitatea ca ei să fie substituiți prin brom este egală pentru amîndoi ; se formează cei doi acizi 2-brompropionici enantiomeri în cantități egale, adică se formează racemicul.

Atomi de carbon asimetrici pot apărea și prin reacții de adiție, cum este adiția acidului cianhidric la aldehide. Și în acest caz se formează însă amestecuri racemice :



$$2\,R-CH{=}O + 2\,HCN \longrightarrow NC-C(OH)(R)-H + H-C(OH)(R)-CN$$

Aldehidă — Cianhidrină racemică

Substanțe optic active naturale. Marea majoritate a produșilor naturali, ale căror molecule conțin atomi de carbon asimetrici, se găsesc (în plante sau în animale) în una singură din formele stereoizomere posibile. Așa de exemplu, hidrații de carbon, amino-acizii și proteinele și mulți alți produși naturali apar sub forma unui singur izomer steric, optic activ.

Această curiozitate a naturii se explică prin faptul că toate substanțele menționate mai sus iau naștere în celulele organismelor vii, în reacții catalizate de enzime. Acțiunea enzimelor este însă *stereospecifică*, cu alte cuvinte în sintezele enzimatice ia naștere numai unul din stereoizomerii posibili.

Tot stereospecifice sînt și reacțiile de descompunere (de ex. de hidroliză sau de oxidare) catalizate de enzime. Din această cauză numai anumite substanțe sînt transformate chimic de organismele vii, în timp ce altele rămîn neschimbate.

O specie de mucegai numită *Pennicillium glaucum* descompune (folosește ca hrană) numai acidul (+)-tartric, adică acel izomer steric care se găsește în natură, lăsînd acidul (—)-tartric neatins. Dacă creștem *Pennicillium glaucum* pe un mediu de cultură microbiană conținînd acid tartric racemic (acid (±)-tartric), este consumat numai acidul (+)-tartric și putem izola acidul (—)-tartric rămas pur. Aceasta este una din metodele lui Pasteur pentru separarea racemicilor.

Un alt exemplu de reacție enzimatică stereospecifică este transformarea monozaharidelor în alcool etilic (fermentația alcoolică). Organismele vii din drojdia de bere nu fermentează decît anumite monozaharide. În mod similar se comportă animalele superioare. Acestea nu pot folosi drept hrană decît (+)-glucoză,

(—)-fructoză și alte cîteva monozaharide. Enantiomerii acestora, de exemplu (—)-glucoza sau (+)-fructoza, introduși în hrană, străbat organismele animale fără a suferi vreo schimbare chimică. Un fenomen similar se observă și în cazul amino-acizilor : numai unul din enantiomeri apare în natură și numai acesta este asimilat de organism. Este ușor de înțeles marea importanță a acestei specificități a enzimelor pentru problemele de nutriție și, în general, pentru toate problemele biologice.

EXERCIȚII

1. *Cîți atomi de carbon asimetrici conține :* a. *glicocolul ;* b. *acidul glutamic ;* c. *lisina ;* d. *cisteina ;* e. *cistina ? (Formulele acestor amino-acizi se găsesc la pagina 162.)*
2. *Cum poate fi transformat unul din enantiomerii alcoolului butilic secundar (butanol-2) în amestecul racemic al aceluiași alcool ?*
3. *Ce fel de compus, din punct de vedere al activității optice, se obține prin monoesterificarea acidului* mezo-*tartric ?*

CAPITOLUL XVIII

ZAHARIDE (HIDRAŢI DE CARBON)

Zaharidele sînt combinaţii mult răspîndite în natură, foarte importante pentru viaţa animalelor şi a plantelor. Se disting trei clase importante de zaharide : 1. monozaharide ; 2. dizaharide (şi unele tri- şi tetrazaharide mai puţin importante) ; 3. polizaharide.

Monozaharidele sînt compuşi cu funcţiune mixtă ce conţin în moleculă o grupă carbonil şi mai multe grupe hidroxil. Unele monozaharide sînt hidroxi-aldehide, iar altele sînt hidroxi-cetone.

Dizaharidele iau naştere din două molecule de monozaharide, care se unesc prin eliminarea unei molecule de apă. Polizaharidele provin, în mod asemănător din multe molecule de monozaharide, după cum se va arăta mai departe.

Zaharidele mai sînt numite, cu un termen mai vechi, *hidraţi de carbon*. O altă denumire, folosită uneori în biologie, este aceea de *zaharuri*.

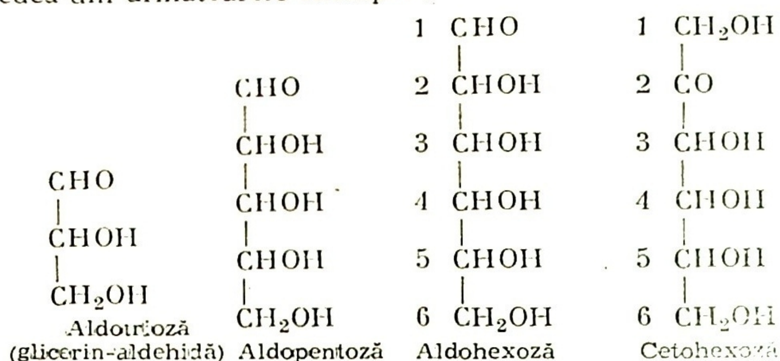
Termenul vechi de *hidraţi de carbon* derivă de la faptul că cele mai multe substanţe din această clasă au formule brute corespunzînd formal unor hidraţi ai carbonului. De exemplu una din zaharidele cele mai obişnuite, glucoza, are formula $C_6H_{12}O_6$, ceea ce se poate scrie şi $C_6(H_2O)_6$: celuloza, o polizaharidă, are formula brută $C_6(H_2O)_5$ etc. Bineînţeles că în realitate substanţele din această clasă nu sînt simple combinaţii ale elementului carbon cu apa, cum sugerează această denumire ; ci au structuri mai complicate.

MONOZAHARIDE

Nomenclatură. Structură. Hidroxi-aldehidele din clasa monozaharidelor sînt numite *aldoze*, iar hidroxi-cetonele, *cetoze*.

După numărul atomilor de carbon din moleculă, monozaharidele se împart în *trioze, tetroze, pentoze, hexoze* etc. Denumirile pot indica însă atît numărul de atomi de carbon din moleculă, cît şi felul grupei carbonilice, de exemplu *aldotrioze* şi *cetotrioze* pentru hidroxi-aldehidele şi respectiv hidroxi-cetonele cu cîte trei atomi de carbon, *aldohexoze* şi

cetohexoze pentru cele cu cîte șase atomi de carbon etc., după cum se poate vedea din următoarele exemple :

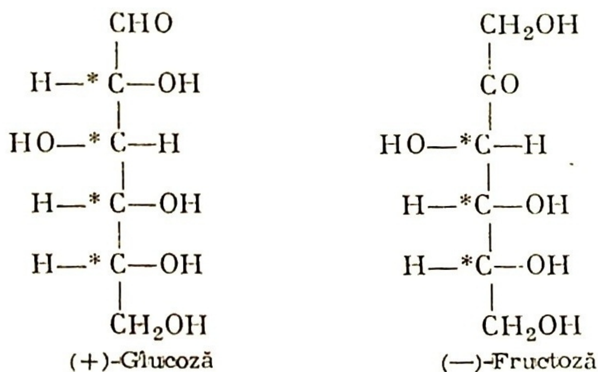


Monozaharidele naturale nu au catenă ramificată. Pentru notarea pozițiilor catenei se pornește de la acel capăt al ei de care este mai apropiată grupa carbonil (vezi cele două formule de hexoze scrise mai sus).

Trebuie să notăm o particularitate importantă a moleculelor de monozaharide. Dacă examinăm formulele de mai sus, observăm prezența unor *atomi de carbon asimetrici.* Aldopentozele, de pildă, au trei atomi de carbon asimetrici și pot exista deci în forma a $2^3=8$ stereoizomeri (adică patru perechi de enantiomeri dextrogiri — levogiri). În cazul aldohexozelor sînt posibili $2^4=16$ stereoizomeri (8 perechi de enantiomeri). Toți acești izomeri sînt cunoscuți, unii găsindu-se în natură, alții fiind preparați pe cale sintetică.

În natură se găsesc aproape numai pentoze și hexoze, iar dintre aceste două grupe ultima este mai importantă.

Aici ne vom mărgini numai la descrierea unei aldohexoze, *glucoza*, și, într-o măsură mai mică, a unei cetohexoze, *fructoza*. În cele două formule de mai jos se arată configurația sterică a atomilor de carbon din aceste monozaharide (atomii de carbon asimetrici sînt însemnați cu o steluță).

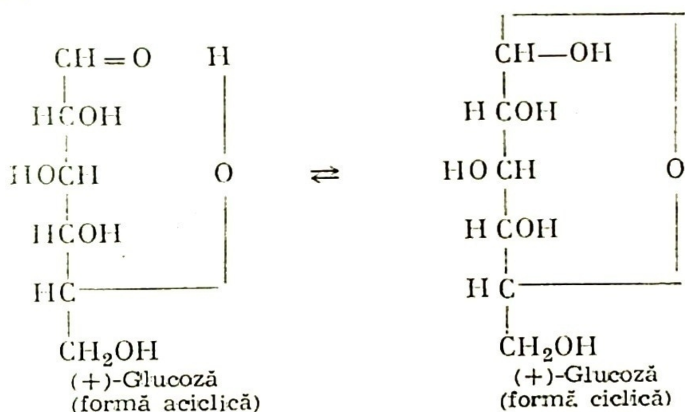


După cum se vede, atomii de carbon asimetrici din glucoză și din fructoză au aceleași configurații (glucoza posedă, față de fructoză, un atom de carbon asimetric în plus, în poziția 2).

Deși au cîte trei atomi de carbon asimetrici cu aceleași configurații, cele două monozaharide rotesc planul luminii polarizate în sensuri opuse : glucoza este dextrogiră, iar fructoza este puternic levogiră. Tragem de aici concluzia că în moleculele mai complicate, cum sînt acestea, nu există o relație simplă între configurația atomilor de carbon și sensul puterii rotatorii.

O altă aldohexoză, care apare frecvent în natură sub forma unei dizaharide (lactoza) este (+)-*galactoza*. Aceasta diferă de (+)-glucoză prin configurația atomului de carbon din poziția 4.

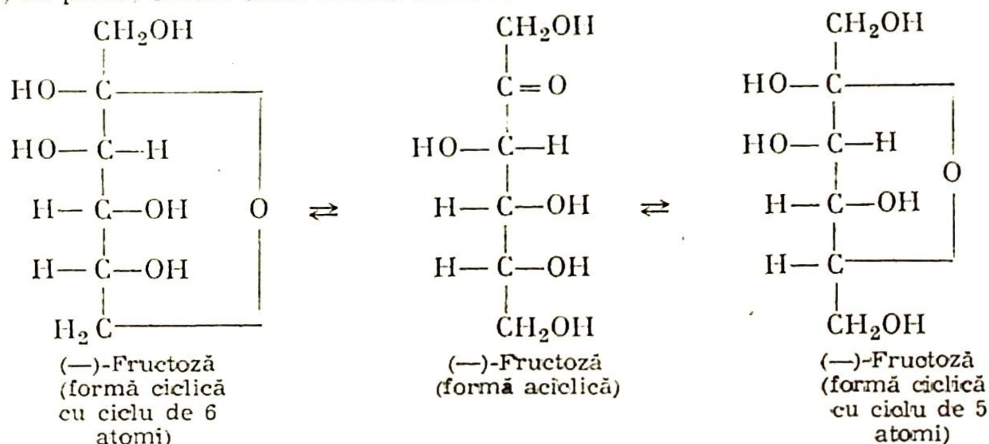
Formulele aciclice („deschise“) scrise mai sus nu prezintă decît una din formele în care se găsesc monozaharidele. Din cauza formei încolăcite pe care o adoptă molecula unei monozaharide, grupa OH din poziția 5 este vecină în spațiu cu grupa aldehidică CHO din poziția 1. Prima se adiționează la cea de-a doua, dînd naștere unei structuri reprezentate printr-o *formulă ciclică* :



(+)-Glucoză (formă aciclică) ⇄ (+)-Glucoză (formă ciclică)

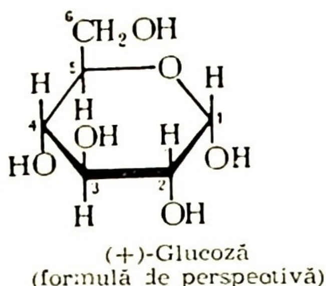
În stare cristalizată, glucoza se găsește numai sub această formă ciclică. În soluție apare și forma aciclică, în proporție foarte mică, în echilibru cu forma ciclică.

În mod similar, și cetozele adoptă forme ciclice. În soluția de fructoză, de pildă, există două forme ciclice :



(—)-Fructoză (formă ciclică cu ciclu de 6 atomi) ⇄ (—)-Fructoză (formă aciclică) ⇄ (—)-Fructoză (formă ciclică cu ciclu de 5 atomi)

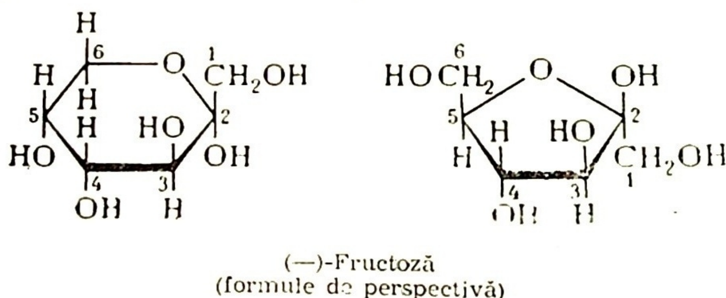
Așa cum sînt scrise mai sus, formulele ciclice nu redau forma reală a moleculei, în care valențele oxigenului au lungimi normale. Putem reprezenta mai corect molecula glucozei imaginîndu-ne cei șase atomi din ciclu formînd un hexagon regulat. Dacă desenăm în perspectivă acest hexagon, într-un plan perpendicular pe planul hîrtiei, ajungem la următoarea *formulă de perspectivă* a (+)-glucozei :



(+)-Glucoză
(formulă de perspectivă)

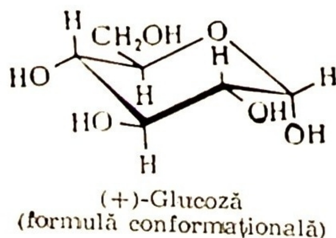
În formula de perspectivă, liniile de valență îndreptate spre cititor sînt îngroșate, iar cele din spatele planului hîrtiei sînt subțiri. După cum se vede, unele grupe OH (cele care în formula liniară sînt scrise în dreapta) apar sub planul inelului, iar cele scrise în stînga apar deasupra.

În cazul fructozei, formulele de perspectivă ale celor două forme ciclice sînt :



(—)-Fructoză
(formule de perspectivă)

Nici formulele de mai sus nu reprezintă suficient de corect moleculele ciclice cu ciclu de 6 atomi. Într-un hexagon regulat unghiul format de două laturi este de 120°. Știm însă că unghiul între valențele atomului de carbon saturat este de 109°28′. Pe de altă parte, unghiul de valență al oxigenului este apropiat de cel al carbonului saturat. Din aceste motive, ciclul glucozei, de exemplu, nu poate fi plan. El are o formă asemănătoare cu cel întîlnit la cicloalcanii cu 6 atomi de carbon (de exemplu la ciclohexan). Putem scrie de aceea următoarea *formulă conformațională* a (+)-glucozei :

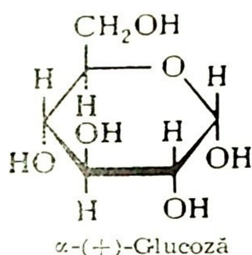


(+)-Glucoză
(formulă conformațională)

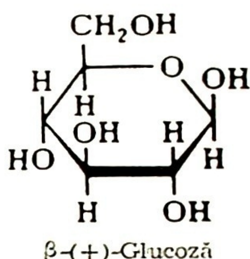
Deşi nu sînt corecte, formulele de perspectivă (plane) sînt totuşi utilizate datorită simplităţii lor.

Formulele cu ciclu de cinci atomi sînt corect reprezentate prin pentagon plan, căci unghiul pentagonului regulat este foarte apropiat de unghiul de valenţă al atomului de carbon.

Trebuie să observăm că prin transformarea unei forme aciclice de monozaharidă într-o formă ciclică mai apare încă un atom de carbon asimetric. În cazul glucozei, acest atom este cel din poziţia 1. Sînt posibile de aceea două forme ciclice ale glucozei. Forma în care grupa OH de la carbonul 1 este sub planul inelului se notează cu α, iar forma cu OH deasupra planului cu β:



α-(+)-Glucoză



β-(+)-Glucoză

Formele α şi β au proprietăţi diferite, dar trec uşor una în alta prin intermediul formei aciclice, cu care sînt în echilibru în soluţie apoasă. Glucoza obişnuită, cristalizată din apă, este forma α.

Proprietăţi ale monozaharidelor. Monozaharidele sînt substanţe cristalizate, incolore, cu gust dulce. Se dizolvă bine în apă deoarece conţin multe grupe OH, care formează legături de hidrogen cu moleculele apei. Sînt greu solubile în solvenţi organici. După cum s-a arătat mai înainte, monozaharidele prezintă activitate optică (rotesc planul luminii polarizate).

Moleculele de monozaharide formează între ele legături de hidrogen multiple, care nu se rup uşor la încălzire. De aceea aceste substanţe nu pot fi distilate. La încălzire puternică ele se descompun.

Grupele funcţionale ale monozaharidelor dau reacţii normale. Grupele OH, de exemplu, pot fi eterificate sau esterificate.

S-a arătat mai înainte că soluţia apoasă a unei monozaharide conţine, în proporţie redusă, izomerul aciclic, ce posedă o grupă carbonil. În soluţie se pot observa deci reacţii ale acestei grupe. Atunci cînd într-o astfel de reacţie se consumă izomer aciclic, echilibrul celor două forme se restabileşte prin izomerizarea unei cantităţi corespunzătoare de compus ciclic. În modul acesta, toată substanţa poate reacţiona ca şi cum ar fi constituită numai din formă aciclică.

Aldozele, care conţin o grupă CHO, au proprietăţi reducătoare. Prin oxidarea blîndă a acestei grupe, de exemplu cu apă de brom, se formează polihidroxi-acizi. Oxidarea cu complecşi de metale grele, în soluţie bazică, duce la o descompunere mai avansată a moleculei. Soluţia apoasă de sulfat de cupru şi tartrat de sodiu în prezenţa unui exces de hidroxid

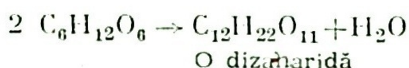
de sodiu, așa-numita *soluție Fehling*, precipită la încălzirea cu glucoză oxidul cupros roșu (Cu_2O). Soluția alcătuită din oxid de argint (Ag_2O) dizolvat în amoniac precipită, la încălzire cu glucoză, argint metalic sub formă de oglindă pe peretele vasului de sticlă (metodă de fabricat oglinzi).

EXPERIENȚE. *Reacții de oxidare a glucozei. a. Reducerea soluției Fehling.* Într-o eprubetă se dizolvă, încălzind ușor 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 5—6 ml apă. Separat se prepară o soluție din 1 g NaOH, 2 g tartrat de sodiu și potasiu (sare Seignette) și 10 ml apă, încălzind ușor. Se răcesc ambele soluții. Peste soluția de sulfat de cupru se toarnă atîta soluție alcalină de tartrat pînă ce precipitatul de $Cu(OH)_2$, format inițial, se dizolvă și soluția devine albastră-violetă. Peste soluția de reactiv astfel obținută, se adaugă 1 g glucoză dizolvată în 3—4 ml apă. Se încălzește eprubeta pînă aproape de fierbere. Colorația albastră dispare și se formează un precipitat roșu-cărămiziu de oxid cupros, Cu_2O, care se depune ; soluția rămîne incoloră.

b. Reducerea sărurilor de argint. Într-o eprubetă foarte curată se prepară o soluție amoniacală de oxid de argint, așa cum s-a indicat în experiența de la pagina 125. Peste această soluție se adaugă 0,5 g glucoză dizolvată în 2—3 ml apă. Se agită eprubeta. Lichidul se tulbură iar pe peretele eprubetei apare o oglindă strălucitoare de argint. Reacția poate fi accelerată printr-o ușoară încălzire.

DIZAHARIDE

Dizaharidele provin din două molecule de monozaharide, prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe OH (eterificare).



$$2\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

O dizaharidă

În natură se întîlnesc numeroase dizaharide. Acestea dau prin hidroliză (reacția inversă celei de mai sus) fie două molecule ale aceleiași monozaharide, fie două monozaharide diferite. Vom menționa aici cîteva dizaharide mai importante.

Dizaharide	*Monozaharide componente*
Zaharoza (zahărul obișnuit) :	glucoză + fructoză
Lactoza (zahărul din lapte) :	glucoză + galactoză
Maltoza (zahărul din malț) :	glucoză + glucoză
Celobioza (zahărul obținut prin hidroliza celulozei)	glucoză + glucoză

Hidroliza ducînd la monozaharidele componente se poate efectua fie cu acizi, fie cu enzime.

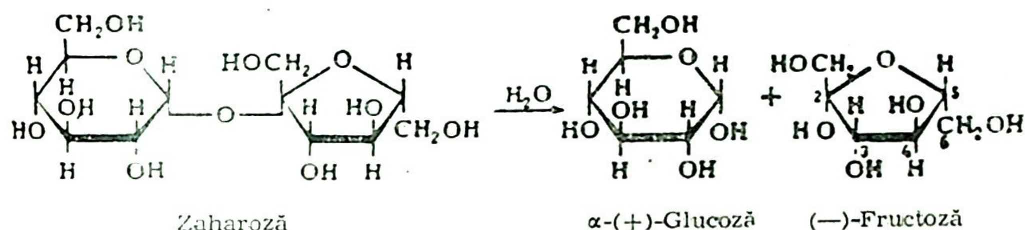
Maltoza este constituită din două unități de α-glucoză, eterificate între ele.

Maltoza se formează din amidon (porumb sau cartofi) îmbibat cu apă călduță (cocă), sub acțiunea unei enzime numită *amilază*. Amilaza se găsește în bobul de orz încolțit (malț). Amilaza nu se izolează, ci se introduc boabe de orz încolțite și sfărîmate (pentru a libera sucul din celule) în suspensia de amidon în apă. După scurtă vreme, amidonul se dizolvă în apă și apare gustul dulce al maltozei. Soluția astfel obținută servește la fabricarea berei și a alcoolului industrial, prin fermentație.

Materia primă propriu-zisă a fermentației alcoolice nu este însă maltoza, ci glucoza. Așadar, este necesar mai întîi ca dizaharida să fie hidrolizată. Atît hidroliza cît și fermentația propriu-zisă se realizează cu ajutorul enzimelor conținute în drojdia de bere. Una din acestea, *maltaza*, catalizează formarea glucozei din maltoză.

Zaharoza (zahărul obișnuit), cea mai importantă dizaharidă, este compusă dintr-o moleculă de glucoză, anume forma α, și o moleculă de fructoză, în forma ciclică cu ciclu de 5 atomi. Acestea sînt unite prin eterificarea grupei OH din poziția 1 a α-glucozei cu grupa OH din poziția 2 a fructozei (vezi formula de mai jos).

Acizii tari și unele enzime, dintre care cea mai eficace este *invertaza* din drojdia de bere, catalizează hidroliza zaharozei :



Zaharoză — α-(+)-Glucoză — (—)-Fructoză

Zaharoza este o substanță optic activă, dextrogiră. Prin hidroliză se formează cîte un mol de (+)-glucoză și (—)-fructoză. Cum (—)-fructoza are o putere rotatorie mai mare decît (+)-glucoza, soluția de zaharoză devine prin hidroliză din dextrogiră, levogiră. De aceea hidroliza zaharozei se numește și *inversia zahărului*.

După cum știm, zaharoza (zahărul) este o substanță cristalină incoloră, cu gust dulce, solubilă în apă. Ca și glucoza, ea nu poate fi distilată, dar se topește la încălzire. Încălzirea prea puternică produce descompunerea ei, ce poate ajunge pînă la carbonizare.

Zaharoza se găsește în multe plante și în sucul (nectarul) mai tuturor florilor. În țările tropicale, zaharoza se fabrică din trestia de zahăr și anume din sucul obținut, prin presare, din tulpinele acestei plante. În țările cu climă temperată, zaharoza se fabrică din sfecla de zahăr, cultivată pe mari suprafețe (acest procedeu este mai puțin rentabil).

Fabricarea zahărului. Sfecla de zahăr se taie mărunt, sub formă de tăiței, iar aceștia se tratează cu apă caldă. Zahărul din celule difuzează în apă. Soluția ce rezultă este supusă unor operații de purificare, apoi concentrată pentru ca zahărul să cristalizeze.

Lichidul rămas de la cristalizare, numit *melasă*, mai conține încă mult zahăr, alături de numeroase materii organice. Melasa este folosită

ca hrană pentru animale și ca materie primă pentru fabricarea alcoolului etilic.

Zahărul brut este purificat („rafinat") prin recristalizare din apă, cu cărbune activ.

POLIZAHARIDE

În natură, mai ales în vegetale, se găsesc numeroase polizaharide cu *structură macromoleculară*. Toate dau monozaharide, prin hidroliză cu acizi sau cu enzime.

Dintre polizaharidele de origine vegetală, *celuloza* și *amidonul* întrec în importanță pe toate celelalte. Celuloza este cea mai răspîndită substanță organică de pe pămînt.

Unele polizaharide care apar în semințe, tubercule sau rădăcini, servesc embrionului din semințe, sau plantei însăși, ca rezerve de hidrați de carbon. Acestea se numesc polizaharide „de rezervă". Alte polizaharide, numite „de schelet", au funcțiunea de a conferi soliditatea mecanică plantei. Celuloza este o polizaharidă de schelet, iar amidonul o polizaharidă de rezervă.



Fig. 37. Fibre de celuloză.

Unele organisme animale posedă și ele o polizaharidă de rezervă, numită *glicogen*.

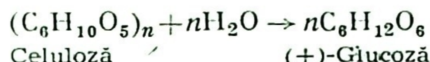
Celuloză. Celuloza constituie materialul rezistent și insolubil din care sînt construiți pereții celulelor vegetale. Din vegetale celuloza se izolează sub formă de fibre, vizibile chiar cu ochiul liber, dar mai bine cu lupa sau la microscop (fig. 37). Fibrele acestea sînt formate din macromolecule orientate paralel.

Firele ce cresc pe semințele de bumbac sînt constituite din celuloză foarte pură. Tulpinile multor plante, cum sînt inul și cînepa, conțin fibre de celuloză lungi și rezistente. Celuloza este de asemenea o componentă importantă a lemnului.

Formula brută a celulozei este $C_6H_{10}O_5$. Măsurarea masei moleculare a celulozei, prin metode fizice speciale, a dus la valori foarte mari. Formula corectă a celulozei este deci $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care indicele n, numit *grad de polimerizare*, are o valoare foarte mare : 3 000 sau mai mult în fibrele de bumbac și de in naturale, dar valori mai mici în fibrele parțial descompuse prin operații de izolare, curățire și decolorare (albire), care provoacă ruperi ale macromoleculelor.

Macromoleculele de celuloză conţin un număr mare de grupe hidroxil şi anume cîte trei grupe pentru fiecare unitate $C_6H_{10}O_5$. Formula ei poate fi deci scrisă : $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$

Celuloza este constituită din unităţi de β-glucoză, eterificate între ele. Prin hidroliză cu acid clorhidric foarte concentrat şi rece, celuloza se transformă aproape cantitativ în (+)-glucoză :


$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$
Celuloză (+)-Glucoză

Dacă hidroliza este condusă în condiţii mai blînde, se obţine ca produs principal o dizaharidă, *celobioza*.

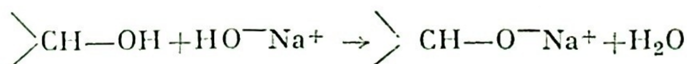
Celuloza nu se topeşte la încălzire, ci se carbonizează sau se aprinde. Celuloza este insolubilă în apă şi în solvenţii organici. Ea absoarbe însă apă din atmosferă, dar numai în cantitate mică. Cu alte cuvinte, celuloza este higroscopică. Această proprietate a ei face ca ţesuturile din fibre de celuloză să fie mai plăcut de purtat direct pe piele decît unele ţesături din fibre sintetice, ce nu sînt higroscopice.

Am văzut că macromoleculele de celuloză conţin foarte multe grupe hidroxil. Ar fi deci de aşteptat ca celuloza să fie uşor solubilă în apă, prin formare de legături de hidrogen între aceste grupe şi moleculele apei (aşa cum mono- şi dizaharidele sînt solubile în apă). Insolubilitatea celulozei în apă se datoreşte faptului că grupele OH aparţinînd unor macromolecule diferite, orientate paralel la distanţă mică în fibră, formează între ele un număr mare de legături de hidrogen, ce nu pot fi desfăcute de moleculele apei.

Bazele foarte tari, cu un cation voluminos, pot însă să dizolve celuloza. Una din aceste baze este complexul obţinut prin dizolvarea hidroxidului cupric, $Cu(OH)_2$, în soluţie concentrată de amoniac. Această soluţie conţine hidroxid tetramino-cupric, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\ 2HO^-$, care este o bază puternică (soluţia lui Schweizer sau *soluţie cuproxam*). Prin diluarea cu apă a soluţiei de celuloză astfel obţinută şi neutralizarea cu un acid, se reprecipită celuloza.

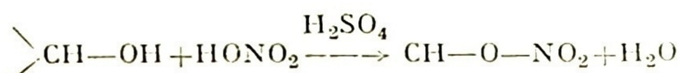
EXPERIENŢA. Într-o eprubetă se dizolvă, la cald, 1 g sulfat de cupru în 6—7 ml apă. Peste aceasta se picură o soluţie concentrată de amoniac pînă ce precipitatul iniţial, albastru deschis, de $Cu(OH)_2$ se dizolvă, dînd o soluţie violetă-intensă. Se mai adaugă apoi 2—3 ml amoniac în exces. În acest amestec rece se introduce o bucată de vată medicinală. Vata nu se dizolvă. Dacă însă se adaugă 5—6 picături de soluţie 40% hidroxid de potasiu (sau sodiu) şi se amestecă cu o baghetă de sticlă, vata se dizolvă iar soluţia devine vîscoasă. Soluţia de celuloză astfel obţinută se toarnă peste 200 ml apă acidulată cu 10—12 ml HCl conc. (conţinută într-un pahar). Culoarea violetă trece în verde deschis (formare de $CuCl_2$), iar celuloza precipită sub formă de flocoane. Spălată şi uscată, celuloza seamănă la aspect cu vata iniţială.

Grupele OH alcoolice din celuloză reacţionează cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, dînd *celuloză sodată* :


$$>CH-OH + HO^-Na^+ \rightarrow >CH-O^-Na^+ + H_2O$$

Acest compus are caracterul unui alcoxid.

Grupele OH din celuloză pot fi esterificate. Cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric se obține *nitrat de celuloză* (numit uneori greșit și nitroceluloză):



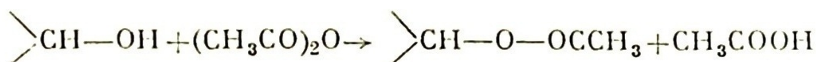
$$\rangle CH-OH + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} CH-O-NO_2 + H_2O$$

După concentrația acidului folosit, se introduc un număr mai mare sau mai mic de grupe de nitrat și se obțin diferite calități de nitrat de celuloză. Nitratul de celuloză în care majoritatea grupelor OH sînt esterificate cu acid azotic servește la fabricarea *pulberii fără fum*. O altă calitate, mai săracă în grupe NO_2, numită *colodiu*, servește, după amestecare cu camfor (o cetonă naturală) sau cu alți plastifianți, la fabricarea unei mase plastice trnsparente, numită *celuloid*. Principala întrebuințare a celuloidului este la fabricarea filmelor fotografice și cinematografice. Celuloidul prezintă însă inconvenientul că este inflamabil.

EXPERIENȚĂ. Într-un amestec rece, preparat într-un pahar, din 5 ml HNO_3 conc. și 10 ml H_2SO_4 conc. se înmoaie bine o bucată de vată medicinală și se lasă să stea circa 10 minute, agitînd din cînd în cînd cu o baghetă. Se scurge amestecul nitrant, iar vata se spală cu apă multă, cu soluție 5% Na_2CO_3 și din nou cu apă. Se stoarce vata, se presează bine între hîrtii de filtru și se usucă la aer. S-a obținut astfel *nitrat de celuloză*.

O bucățică din acest material arde într-o clipă cu flacără galbenă. Peste o altă bucată de nitrat de celuloză se adaugă acetonă. Se obține o soluție limpede, vîscoasă, care evaporată pe o sticlă de ceas lasă un strat transparent de *colodiu*.

Celuloza poate fi esterificată și prin tratare cu anhidridă acetică, obținîndu-se *acetatul de celuloză*:



$$\rangle CH-OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow \rangle CH-O-OCCH_3 + CH_3COOH$$

Acetatul de celuloză este de asemenea o masă plastică ce servește la fabricarea de fibre textile („mătase acetat") și de filme, mai puțin inflamabile decît filmele de celuloid.

Amidon. Cea de-a doua polizaharidă, după celuloză, mult răspîndită în toate vegetalele, este *amidonul*. Amidonul este constituit din unități de α-glucoză, eterificate între ele.

Plantele își constituie în fructe, semințe sau rădăcini rezerve de amidon. Acesta poate fi ușor transformat în maltoză prin hidroliză cu enzime (amilaze) și apoi în alte substanțe, potrivit nevoilor fiziologice ale plantelor (încolțirea semințelor sau dezvoltare).

Cerealele (grîu, porumb) conțin 70—80% amidon; cartofii conțin 25% amidon, raportat la substanța uscată.

Amidonul se prezintă sub formă de *granule* cu diametrul de 0,02—0,1 mm (fig. 38). Forma și aspectul lor diferă de la o plantă la alta, așa că proveniența unui amidon poate fi ușor determinată prin examinare microscopică.



Fig. 38. Granule de amidon din cartof.

Din materialele care conțin amidon, de exemplu din făina de grîu, amidonul este izolat prin frămîntare și spălare cu apă. Amidonul este antrenat de apă și apoi se depune, în timp ce proteinele (glutenul) rămîn sub forma unei mase lipicioase.

În apa rece amidonul este insolubil. Apa caldă produce o umflare a granulelor de amidon și apoi, la temperatură mai înaltă, o spargere a lor, cu formarea unei mase lipicioase, *coca* de amidon. În apă multă o parte din amidon se dizolvă. Soluțiile acestea de amidon se colorează albastru intens cu iod, în concentrație mică (reacție pentru recunoașterea iodului, respectiv a amidonului).

EXPERIENȚA. Într-o eprubetă se dizolvă la cald, în 5—6 ml apă, un vîrf de spatulă de amidon solubil. Separat se dizolvă, în 2—3 ml apă, tot la cald, un cristal de iod. Peste soluția *rece* de amidon se picură soluția de iod. Apare o colorație albastră intensă. La încălzire (circa 70°) culoarea dispare complet; prin **răcire** reapare colorația inițială albastră.

(În lipsa amidonului solubil, se poate folosi scrobeală de amidon; în acest caz soluția nu este clară, dar experiența decurge la fel.)

Amidonul este un amestec de două substanțe, numite *amiloză* și *amilopectină*. Numai ultima formează coca. Unele plante sînt mai bogate în amiloză, altele în amilopectină; de obicei ambele componente apar împreună. Prin hidroliză cu acizi, atît amiloza cît și amilopectina dau numai (+)-glucoză.

Glicogen. Polizaharida de rezervă a organismului animal este numită *glicogen*. Glicogenul este depozitat în ficat, dar poate fi transformat prin hidroliză enzimatică în glucoză, care este transportată pe calea sîngelui în mușchi și în diverse organe.

Ca structură, glicogenul este mult asemănător amidonului. Spre deosebire de acesta din urmă, glicogenul este însă ușor solubil în apă și nu formează coca.

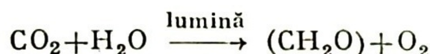
În organismele vii se petrec numeroase și foarte variate transformări chimice, atît sinteze de molecule complicate, cît și descompuneri ale acestora în molecule mai simple.

Plantele au capacitatea de a sintetiza zaharide (glucoză, celuloză, amidon etc.), pornind de la două substanțe anorganice simple : bioxidul de carbon și apa. Animalele nu posedă această funcție. Ele sînt, dimpotrivă, consumatoare de astfel de substanțe, pe care le iau din hrana vegetală, folosindu-le la producerea de energie și de alte substanțe necesare organismului.

Transformările chimice menționate mai sus sînt compuse din succesiuni complicate de reacții enzimatice. Deslușirea mecanismului lor a constituit unul din marile succese ale biochimiei, în prima jumătate a secolului al XX-lea.

Fotosinteza. Toate zaharidele din natură provin direct sau indirect, din *fotosinteză*, adică din *asimilația bioxidului de carbon* din aer de către plante, sub acțiunea luminii. Aceasta este aproape singura, în orice caz cu mult cea mai importantă, reacție din natură prin care se formează substanțe organice din material anorganic. Ea este deci izvorul întregii materii organice de pe glob.

În reacția chimică de asimilare a bioxidului de carbon, în organele verzi ale plantelor, se degajă oxigen (și anume un mol O_2 la fiecare mol de CO_2 absorbit) și se formează o substanță organică. Reacția poate fi formulată astfel (foarte simplificat) :



$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{lumină}} (CH_2O) + O_2$$

Produsul de reacție formulat mai sus ca (CH_2O) nu reprezintă formaldehidă, ci o unitate de structură de zaharidă. Reacția trece prin numeroși intermediari, la sinteza cărora participă, drept catalizatori, o serie de enzime. Din anumiți intermediari se mai formează și substanțe din alte clase, de exemplu grăsimi și amino-acizi.

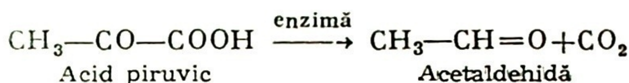
Fotosinteza este un proces în care se consumă energie. Această energie provine din lumină. Pentru a putea utiliza energia luminoasă, planta se servește de colorantul verde din frunze, numit *clorofilă* (o substanță organică cu structură complicată, de care este legat un atom de magneziu). Clorofila absoarbe anumite radiații din lumina solară, folosind apoi energia absorbită pentru a descompune moleculele de apă în atomi de oxigen și de hidrogen. Atomii O se unesc cîte doi, dînd molecule O_2 ce se degajă în procesul asimilației. Atomii H servesc în sinteza propriu-zisă a hidraților de carbon.

Fermentația alcoolică. Transformările pe care le suferă zaharidele în organismele vii sînt de două feluri : *aerobe*, adică avînd loc în prezența aerului, și *anaerobe*, adică în absența aerului.

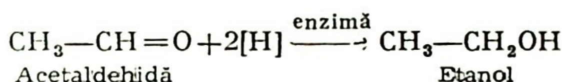
Unele organisme inferioare nu au nevoie de oxigen din aer. Printre acestea se numără celulele din drojdia de bere *(Saccharomices cerevisiae)*.

Energia necesară proceselor lor vitale este produsă prin descompunerea anaerobă a glucozei, în cursul așa-numitei *fermentații alcoolice*. Despre fermentația alcoolică s-a mai tratat și la paginile 89 și 93. În cele ce urmează vom menționa cîteva aspecte ale mecanismului acestui proces.

Transformarea glucozei are loc în mai multe etape, la fiecare din ele participînd cîte o enzimă aflată în microorganismele din drojdia de bere. Unul dintre intermediarii cei mai importanți (întîlnit și la metabolismul animalelor superioare) este un acid cetonic simplu, *acidul piruvic*, $CH_3—CO—COOH$. Acidul piruvic suferă decarboxilare la acetaldehidă, iar aceasta este redusă de hidrogenul cedat de alți intermediari ai procesului, pînă la etanol :

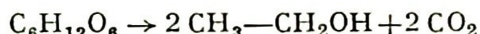


$$\underset{\text{Acid piruvic}}{CH_3—CO—COOH} \xrightarrow{\text{enzimă}} \underset{\text{Acetaldehidă}}{CH_3—CH=O} + CO_2$$



$$\underset{\text{Acetaldehidă}}{CH_3—CH=O} + 2[H] \xrightarrow{\text{enzimă}} \underset{\text{Etanol}}{CH_3—CH_2OH}$$

Așadar, produșii finali sînt bioxidul de carbon și etanolul. Fermentația alcoolică poate fi reprezentată global prin ecuația :



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,CH_3—CH_2OH + 2\,CO_2$$

Zaharidele pot fi degradate și de alte microorganisme, transformîndu-se în diferiți produși. Prin astfel de procese biochimice (fermentații) se obțin industrial acidul citric, acidul lactic și alte substanțe.

Metabolismul zaharidelor în organismele superioare. Organismele superioare se deosebesc de cele inferioare, în ceea ce privește metabolismul zaharidelor, prin aceea că celulele lor nu pot utiliza direct glucoza, ci numai glicogenul (polizaharidă compusă din unități de glucoză). În afară de aceasta, produșii finali de descompunere sînt și ei deosebiți.

În cele ce urmează vom prezenta, în mod simplificat, transformările pe care le suferă zaharidele în organism. Mersul lor poate fi urmărit schematic pe diagrama din fig. 39. Reamintim că toate aceste reacții sînt catalizate de enzime.

Zaharidele pătrund în corp odată cu hrana. În cursul digestiei, ele se transformă în glucoză (de exemplu prin hidroliza amidonului și a zaharozei, prin transformarea fructozei în glucoză). Din tubul digestiv (anume din intestinul subțire) glucoza trece în sînge, iar de aici, cînd concentrația ei întrece o anumită limită (circa 0,1%), se depune în ficat sub formă de glicogen.

Glicogenul din ficat constituie o rezervă centrală a organismului. La cererea celulelor, el se poate transforma în glucoză, care este transportată de circuitul sanguin pînă la acestea. Cu glucoza adusă de sînge, fiecare celulă își constituie mici rezerve de glucoză.

În celule are loc procesul de degradare propriu-zis, în scopul producerii de energie și de intermediari pentru anumite sinteze. În mod normal, celulele (de exemplu celulele din mușchi) sînt alimentate cu

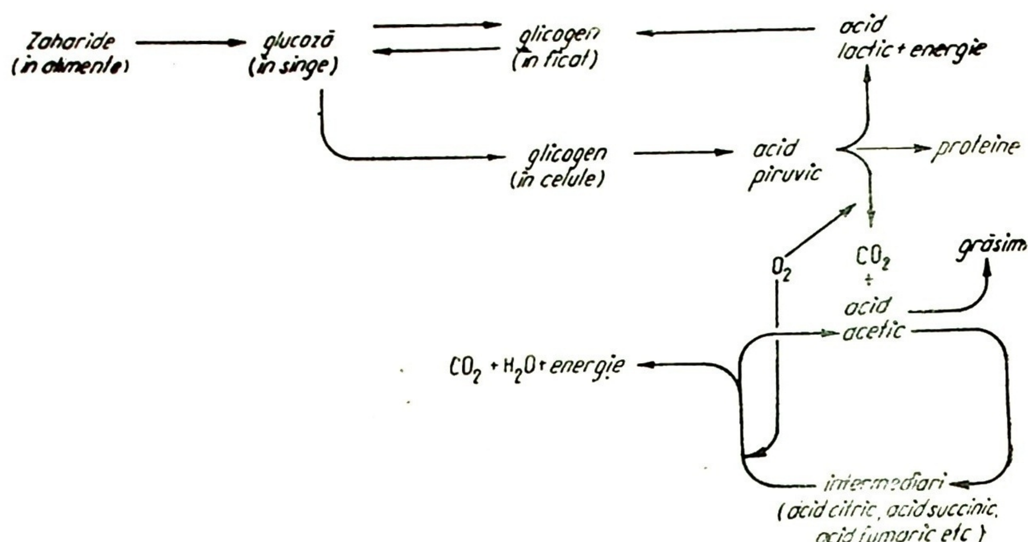


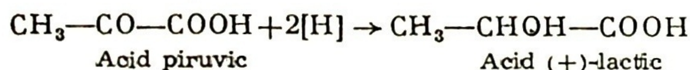
Fig. 39. Metabolismul zaharidelor la animalele superioare.

cantități suficiente de oxigen, adus de sînge. În aceste condiții degradarea glicogenului se face *aerob*, cu degajare mare de energie. Rezultă *bioxid de carbon* și *apă*.

Uneori oxigenul devine insuficient, de pildă, în timpul unui efort muscular intens sau de lungă durată, cînd viteza cu care el este consumat depășește viteza cu care este adus de către sînge spre țesut. Celulele au posibilitatea să transforme glicogenul și în mod *anaerob*, pînă la *acid lactic*. Energia ce se degajă este însă mult mai mică decît în cazul procesului aerob. Mecanismul anaerob este un mecanism „de rezervă", care asigură temporar producerea de energie în celule, atunci cînd mecanismul aerob, mai avantajos energetic, nu poate acționa.

Un intermediar al degradării glicogenului este acidul piruvic, CH_3—CO—COOH (întîlnit și la fermentația alcoolică). Pînă la stadiul acidului piruvic, metabolismul aerob și cel anaerob urmează un drum identic (și foarte asemănător cu cel al fermentației alcoolice).

În lipsă de oxigen, acidul piruvic este redus la acid (+)-lactic (produsul degradării anaerobe) :

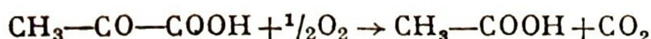


$$CH_3{-}CO{-}COOH + 2[H] \rightarrow CH_3{-}CHOH{-}COOH$$

Acid piruvic — Acid (+)-lactic

Acidul lactic nu este lăsat să se acumuleze în țesuturi. El este transportat de către sînge în ficat, unde este reconvertit în glucoză. Se parcurg astfel în sens invers toate reacțiile ce constituie metabolismul anaerob, firește cu un consum corespunzător de energie.

În prezența oxigenului, acidul piruvic este oxidat la acid acetic și bioxid de carbon :



$$CH_3{-}CO{-}COOH + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3{-}COOH + CO_2$$

Acidul acetic intră apoi într-un ciclu de reacții cuprinzînd mai mulți intermediari (de exemplu acidul citric, acidul succinic, acidul fumaric). În acest ciclu de reacții se consumă acid acetic și oxigen, și se formează bioxid de carbon și apă (produșii finali ai degradării aerobe). În cursul acestor reacții se degajă o cantitate mare de energie.

Unii intermediari ai metabolismului zaharidelor constituie materii prime pentru diferite sinteze efectuate în organism. Acidul piruvic poate fi transformat în alanină, ce intră în alcătuirea proteinelor. Din acid acetic se produc acizi grași, care sînt apoi esterificați cu glicerină, dînd grăsimi (vezi pag. 144).

TEHNOLOGIA LEMNULUI

Lemnul este un agregat compact de celule și de canale prin care circulă seva plantei. Pereții celulelor și ai canalelor sînt constituiți din *celuloză*. *Lignina*, un compus macromolecular conținînd numeroase nuclee aromatice, umple spațiile dintre celule formînd împreună cu ele un agregat rigid. La plantele mature, lignina apare și în interiorul celulelor, căptușind pereții.

Celuloza este componenta principală din lemn, reprezentînd între 45% (la mesteacăn) și 58% (la molid) din greutatea lemnului. În afară de celuloză și lignină, lemnul mai conține cantități mici (circa 10%) de polizaharide formate din resturi de pentoze *(pentozani)*.

Lemnul, fiind un material ieftin și ușor accesibil, a fost folosit din cele mai vechi timpuri drept combustibil, material de construcție, la fabricarea mobilelor și, mai recent, ca materie primă în industria chimică. Din lemn se fabrică hîrtie, celuloză și derivații ei, mangal, etc. Din cauza utilizării pe scară foarte întinsă, lemnul a devenit deficitar pe plan mondial și, în consecință, s-a urmărit o valorificare cît mai rațională a lui.

Lemnul pentru construcții, fabricarea mobilelor etc. este supus înainte de prelucrare unor tratamente speciale pentru îmbunătățirea calității. Lemnul brut, care conține circa 40% apă, este supus întîi unui proces de uscare, în condiții controlate spre a evita formarea de crăpături. Pentru a fi ferit de umezire după uscare și de distrugere de către ciuperci, insecte, rozătoare etc., lemnul se impregnează adesea cu diverse substanțe, de obicei gudroane bogate în fenoli.

Lemnul stratificat. Rezistența lemnului este maximă în direcția fibrelor și minimă în direcția perpendiculară. Pentru obținerea unui material cu aceeași rezistență pe diferite direcții și pentru îmbunătățirea aspectului, lemnul suferă o serie de prelucrări. În acest scop lemnul se taie întîi în foi subțiri numite *furnir*, a căror grosime variază de la o fracțiune de milimetru la cîțiva milimetri. Operația se face de obicei prin „derularea" buștenilor în fața unui cuțit lung (în modul în care se ascute un creion în ascuțitoare, v. fig. 40). Prin lipirea mai multor straturi de furnir, astfel ca fibrele să fie orientate pe două direcții perpendiculare, se obține *placajul* cu rezistență egală pe toate direcțiile. Prin suprapunerea mai multor straturi de lemn cu orientarea fibrelor în mai

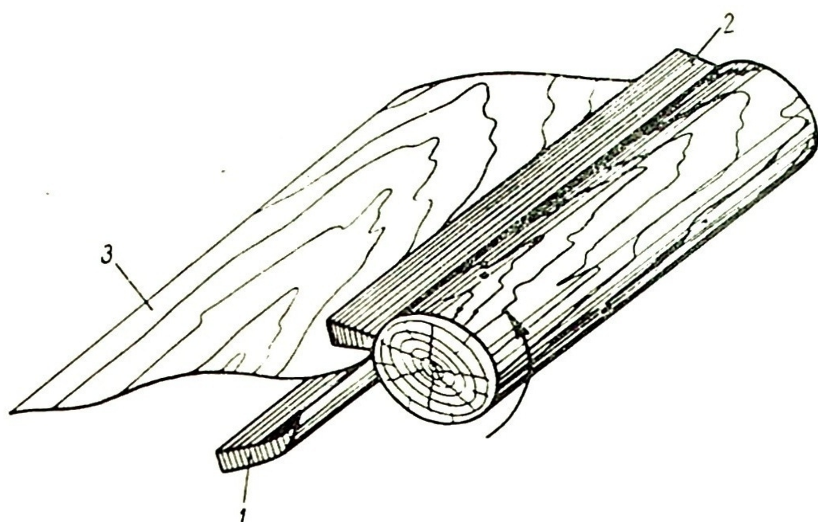


Fig. 40. Tăierea furnirului :
1 — cuțit ; *2* — bară de presare ; *3* — foaie de furnir.

multe direcții se obțin plăci de *lemn stratificat* de cîțiva centimetri grosime, care au o foarte mare rezistență mecanică și nu se deformează în timp sub acțiunea umezelii, a căldurii etc. În scop decorativ, la mobilele fine stratul superior de furnir este dintr-o esență nobilă (mahon, palisandru, lemn de nuc etc.).

Plăcile fibrolemnoase (PFL) și *plăcile aglomerate* se obțin din deșeuri de lemn (așchii, rumeguș etc.) impregante cu lianți organici, de tipul rășinilor fenol-formaldehidă sau uree-formaldehidă, și presate în în foi de cîțiva mm sau cm grosime. Aceste plăci au rezistență mare și pot înlocui lemnul la fabricarea mobilelor, la izolare în construcții etc.

Cojile obținute prin cojirea buștenilor sînt utilizate la tăbăcirea pieilor (coaja anumitor esențe este foarte bogată în taninuri) sau pentru obținerea făinei de lemn, a plăcilor fibrolemnoase etc.

Carbonizarea lemnului se practică din cele mai vechi timpuri pentru obținerea cărbunelui de lemn (mangal). Operația se făcea înainte în stive de lemne de formă tronconică, acoperite cu pămînt și prevăzute jos și sus cu orificii pentru intrarea aerului și ieșirea gazelor de ardere. În prezent carbonizarea se face în instalații industriale care permit valorificarea produselor secundare. Acestea sînt *a.* gazul de lemn conținînd circa 50% bioxid de carbon, 30% oxid de carbon, 7% metan și urme de hidrocarburi superioare : *b.* o fracțiune lichidă apoasă conținînd acid acetic, acetonă și metanol, numită acid pirolignos ; *c.* gudoanele, un lichid uleios conținînd fenoli superiori.

Mangalul (cărbunele de lemn), rămas ca reziduu de la carbonizarea lemnului, conține peste 80% carbon și servește în metalurgie, la obținerea cărbunelui activ, în scopuri casnice etc.

Fabricarea hîrtiei. Hîrtia constă din fibre de celuloză subțiri și relativ scurte (cîțiva mm), orientate în toate direcțiile și aderente unele la altele (împîslite). Pentru a nu suge cerneala, hîrtia care urmează a fi

folosită pentru scris și tipărit se încleiază cu colofoniu (sacîz) sau cu alte substanțe adezive. Hîrtia de bună calitate conține uneori o umplutră de pigment alb (caolin, bioxid de titan, sulfat de bariu etc.).

În trecut se foloseau ca materie primă pentru fabricarea hîrtiei cîrpe vechi și deșeuri de in, cînepă, bumbac etc. Astăzi cerințele de hîrtie fiind mult mai ridicate, hîrtia se fabrică din lemn. În mai mică măsură se folosește ca materie primă celuloză mai mult sau mai puțin pură, obținută tot din lemn printr-un tratament chimic avînd drept scop îndepărtarea ligninei și a celorlalte componente ale lemnului, așa cum se va arăta mai departe.

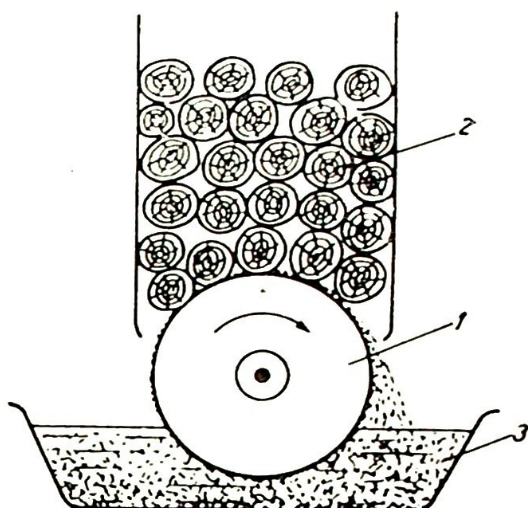


Fig. 41. Obținerea pastei mecanice : 1 — cilindru defibrator ; 2 — bușteni curățați de coajă ; 3 — pastă mecanică.

Lemnul, curățat în prealabil de coajă, se transformă mai întîi, prin mărunțire (defibrare), în așa-numita *pastă mecanică*. Această operație se realizează într-un dispozitiv constînd dintr-un cilindru mare de beton prezentînd pe suprafața sa asperități de nisip cuarțos, carborund etc. (fig. 41). Prin rotirea cilindrului, lemnul este mărunțit (defibrat) obținîndu-se cu apă o suspensie fină, pasta mecanică.

Pasta mecanică se macină apoi și se amestecă intim cu celuloză, clei de colofoniu și, dacă este cazul, cu pigmentul de umplutură. Rezultă astfel o pastă conținînd 2—3% material celulozic suspendat în apă. Aceasta se trece apoi pe *mașina de hîrtie* a cărei schemă simplificată se vede în fig. 42. Aici materialul se întinde sub forma unui strat subțire, care se presează și se usucă, obținîndu-se hîrtia.

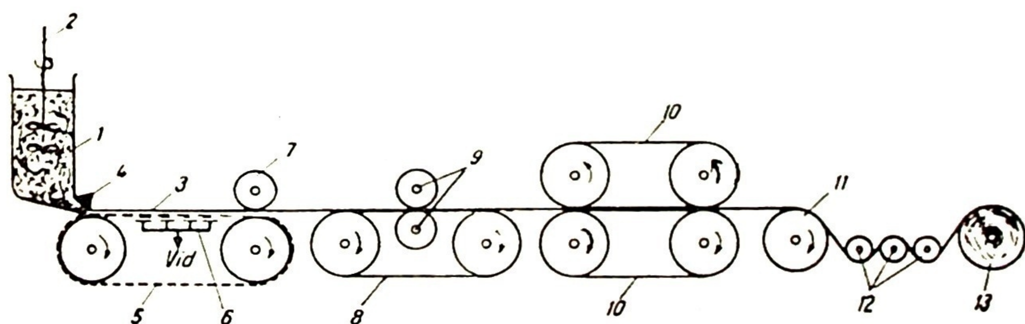


Fig. 42. Mașina de hîrtie :
1 — rezervor de alimentare ; 2 — agitator ; 3 — stratul de pastă (hîrtie) ; 4 — dispozitiv de reglare a grosimii stratului ; 5 — sită mobilă ; 6 — camere de sugere ; 7 — cilindru de presare ; 8 — flanelă umedă ; 9 — pereche de valțuri storcătoare ; 10 — flanelă uscată ; 11 — valț de uscare ; 12 — dispozitiv de netezit (călcat) ; 13 — sul de hîrtie.

Pasta se introduce în rezervorul de alimentare (1) al mașinii prevăzut cu un agitator (2) care împiedică sedimentarea materialelor solide. Pasta curge în strat subțire (3), pe sub un dispozitiv care îi reglează grosimea (4). Ea este antrenată de o sită metalică (5) pusă în mișcare de o serie de cilindri ce se rotesc cu o viteză de cîțiva metri pe secundă. Sita mobilă trece pasta deasupra camerelor de sugere (6) unde cea mai mare parte a apei este îndepărtată prin aspirație cu ajutorul unor pompe de vid. Cilindrul de presare (7) stoarce apa în așa măsură încît foaia de hîrtie umedă devine suficient de rezistentă pentru a putea fi trecută pe o bandă de flanelă umedă (8), cu care trece împreună printre valțurile storcătoare (9). Foaia de hîrtie intră apoi între două straturi de flanelă uscată (10), antrenate de o serie de valțuri calde, unde este uscată aproape complet. Uscarea finală a hîrtiei se realizează prin trecerea ei peste valțul cald (11). Pentru călcarea și netezirea hîrtiei precum și pentru obținerea unui lustru caracteristic (satinare) hîrtia se mai trece printre valțurile cu suprafață lustruită (12) de asemenea încălzite, după care produsul finit este înfășurat peste un sul (13). Mașinile de hîrtie moderne au cîteva sute de valțuri, de felul descris mai sus.

Fabricarea celulozei. Celuloza folosită la fabricarea unor anumite sortimente de hîrtie și celuloza utilizată ca materie primă în industria chimică (pentru pulbere fără fum, fibre artificiale, acetat de celuloză etc.) se obține prin îndepărtarea ligninei din lemn prin diferite procedee chimice. Drept materie primă se folosește de obicei lemnul de molid mai bogat în celuloză, dar și lemn de fag, plop etc. În țara noastră se fabrică cantități importante de celuloză din stuful ce crește din abundență în delta Dunării.

Procedeul sulfit constă în tratarea lemnului, sub formă de așchii mărunte, cu o soluție de bisulfit de calciu care dizolvă lignina, lăsînd celuloza neatacată. Operația se face la temperatură și presiune ridicată, în aparate de dimensiuni foarte mari.

După separarea de soluția de bisulfit de calciu care a dizolvat lignina, celuloza este spălată cu apă și albită cu clor.

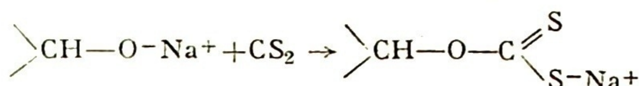
Procedeul sulfat folosește o soluție alcalină conținînd hidroxid de sodiu, sulfură de sodiu precum și sulfat și carbonat de sodiu. Operația se face la temperatură și presiune ridicată. Prelucrarea este asemănătoare ca la procedeul cu bisulfit de calciu.

Fibre artificiale. Consumul din ce în ce mai mare de materiale textile a făcut ca producția de fibre naturale (bumbac, in, cînepă, mătase etc). să devină insuficientă. Încă mult înainte de fabricarea fibrelor sintetice, s-a reușit obținerea unor *fibre artificiale* prin transformarea celulozei din lemn în fibre similare celor naturale. În prezent industria fibrelor artificiale este cel mai mare consumator de celuloză.

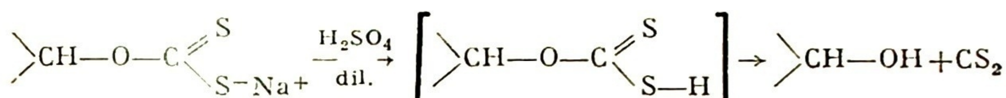
Procedeul viscozei, unul din cele mai importate procedee de obținere a mătasei artificiale, constă în transformarea celulozei într-un compus solubil, a cărui soluție se trage în fire.

În prima etapă se tratează celuloza cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu circa 18%. Rezultă astfel celuloză sodată, care se lasă un timp la aer. În aceste condiții moleculele de celuloză se rup din loc în loc, obținîndu-se un polimer cu masă moleculară mult mai mică. (Un produs cu grad de polimerizare prea mare dă soluții prea vîscoase ce nu

se pot fila). Celuloza sodată se tratează apoi cu sulfură de carbon obținîndu-se *xantogenatul de celuloză,* o combinație galbenă, solubilă în apă :



Soluția, numită *viscoză,* se presează prin orificii foarte fine într-o soluție de acid sulfuric diluat, în care are loc hidroliza grupelor xantogenat ; celuloza precipită în forma ei inițială :



Prin acest proces firul se întărește și poate fi prelucrat. Din aceste fire se obține fie *mătase artificială* prin răsucirea mai multor fire lungi, fie *celofibra* prin tăierea firului la lungimi comparabile cu aceea a firului de bumbac.

EXERCIȚII

1. *Scrieți formula celei mai simple cetoze.*
2. *Cîți atomi de carbon asimetrici conțin moleculele următoarelor zaharide sau derivați de zaharide :*
   a. *glucoză în formă aciclică ;*
   b. *α-glucoză ;*
   c. *β-glucoză ;*
   d. *fructoză în formă ciclică cu ciclu de șase atomi ;*
   e. *eterul obținut prin metilarea tuturor grupelor hidroxil ale fructozei în formă ciclică cu ciclu de cinci atomi ;*
   f. *cianhidrina glucozei.*
3. *Cîți produși pot rezulta prin reducerea grupei carbonil la grupă hidroxil, în glucoză, respectiv fructoză? În produșii de reducere, numărul atomilor de carbon asimetrici crește sau scade?*
4. *Celuloza sodată este o bază mai slabă sau mai tare decît etoxidul de sodiu?*
5. *In experiența de la pagina 192 s-a dizolvat nitrat de celuloză în acetonă. Cum vă explicați faptul că acetona dizolvă această substanță, dar nu dizolvă și celuloza simplă?*

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR

Exercițiile de la pagina 23

1. 7,03 g carbon
2. *a*. C 80,00%, H 20,00%;
   b. C 92,31%, H 7,69%;
   c. C 92,31%, H 7,69%;
   d. C 37,50%, H 12,50,%, O 50,00%;
   e. C 77,43%, H 7,52%, N 15,05%;
3. Formula brută CH_2; formula moleculară C_6H_{12}
4. $C_4H_8O_2$
5. C_7H_8
6. $C_2H_8N_2$
7. C_3H_6
8. $C_2H_4O_2$
9. 23,70% azot
10. $C^{4-} + 4\,H_2O \longrightarrow CH_4 + 4\,HO^-$
11. $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$; $CH_3-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-CH_3$;

    $CH_3-CH_2-NH-CH_3$; $CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{N}-CH_3$

Exercițiile de la pagina 28

1. 5 structuri, cu următoarele formule:

   $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$;

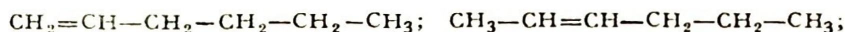
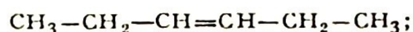
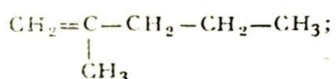
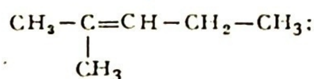
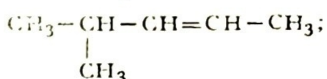
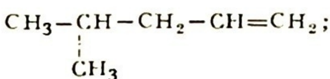
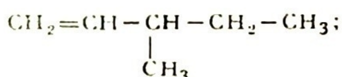
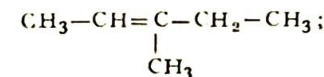
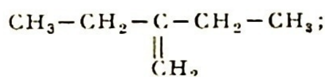
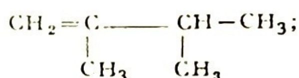
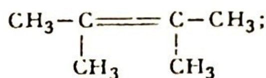
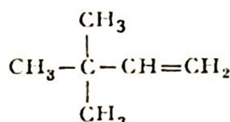
   $CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$ $CH_3-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}-CH_3$;

   $CH_3-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}}-CH_2-CH_3$

2. *a*. 32,5 l aer ; *b*. 30.0 l gaze de ardere.
3. *a*. 12 l ; *b*. 12 l.
4. C_2H_6.
5. 60% propan și 40% butan.
6. 3,03 kcal/l pentru hidrogen ; 9,90 kcal/l pentru metan.

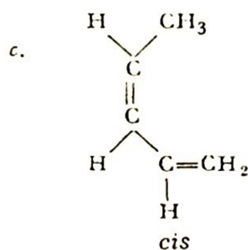
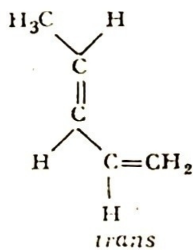
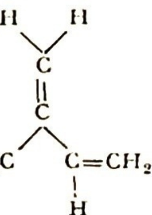
Exercițiile de la pagina 37

1. 13 izomeri, cu următoarele formule :

2. *a*. Nu ; *b*. Da.

c.

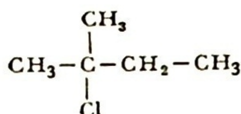




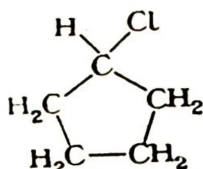
cis *trans*

1-Metil-1,3-butadienă 2-Metil-1,3-butadienă.

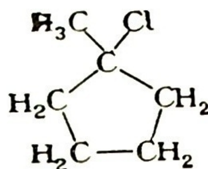
3. 9,59 litri
4. 48,8 g ciclohexenă și 13.3 l hidrogen.
5. 20 atmosfere.

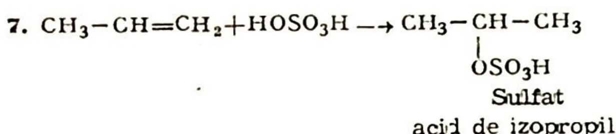
6.





;



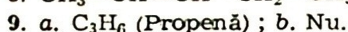


7. $CH_3-CH=CH_2+HOSO_3H \rightarrow CH_3-CH(OSO_3H)-CH_3$

Sulfat acid de izopropil



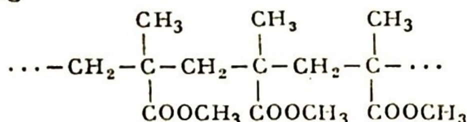
8. $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ (2-Pentenă).



9. *a.* C_3H_6 (Propenă) ; *b.* Nu.

Exercițiile de la pagina 46

1. 1 kg
2.



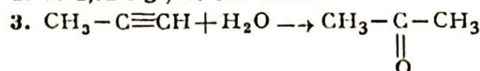
$\cdots-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-\cdots$

Polimetacrilat de metil (sticlă „plexi")

3. 42,1% clorură de vinil și 57,9% acetat de vinil ; 1 mol clorură de vinil la 1 mol acetat de vinil.

Exercițiile de la pagina 55

1. 68,6% puritate.
2. *a.* 1,82 kg ; *b.* 509 litri.
3.

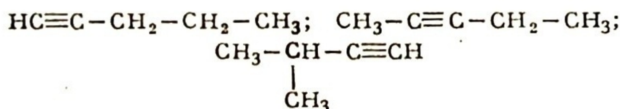


$CH_3-C\equiv CH+H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-CH_3$

Propină — Acetonă

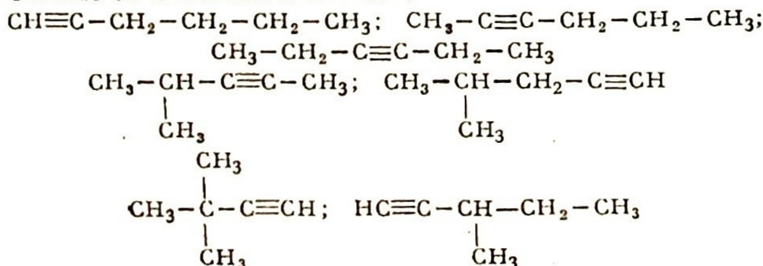
4. *a.* În cazul alchenelor ;

b. 3 izomeri cu următoarele formule :



$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH$

c. 7 izomeri cu următoarele formule :



$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$; $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH(CH_3)-C\equiv C-CH_3$; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv CH$

$CH_3-C(CH_3)_2-C\equiv CH$; $HC\equiv C-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

5. *a.* 1818 litri ;

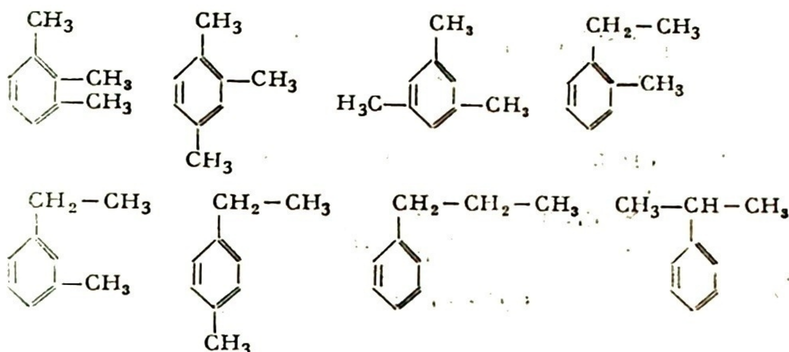
b. 54,56% transformat în acetilenă, 27,26% descompus în elemente, 18,18% transformat ;

c. 80,3 g funingine ;

6. *a.* 25% ; *b.* 33,3% ; *c.* 50% ; *d.* 66,6%.

Exercițiile de la pagina 67

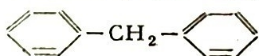
1.



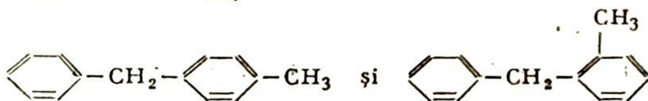
2. În pozițiile 4 și 6.

3. Etilbenzenul se poate alchila în continuare fiind mai reactiv decît benzenul ; nitrobenzenul este mai puțin reactiv decît benzenul.

4. *a.*

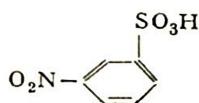


b.

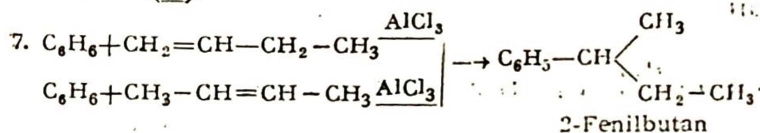


5. Acid *meta*-nitrobenzoic.

6.

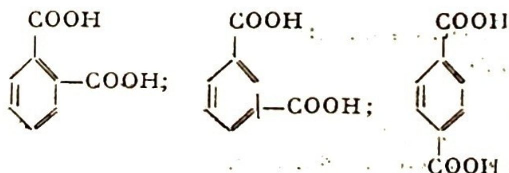


7.



Se obțin și produși secundari datorită unor izomerizări

8.



Exercițiile de la pagina 86

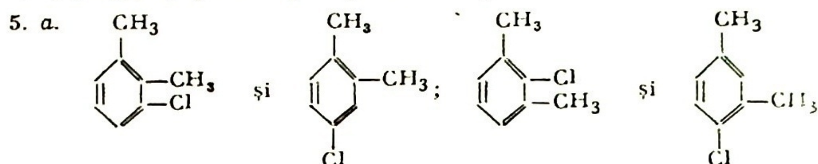
1. 3 160 kg.

2. 14 500 litri.

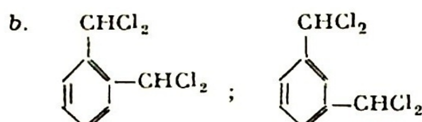
3. 70% $CHCl_3$ și 30% CCl_4 ; 3 moli $CHCl_3$ și 1 mol CCl_4.

4. *a*. Etan ; *b*. 2,06 litri ; *c*. 4,12 litri CO_2.

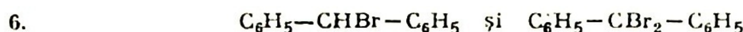
5. *a*.



b.



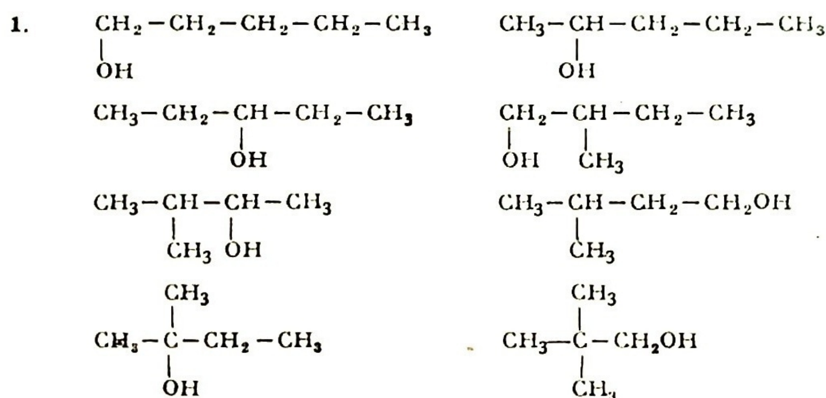
6.



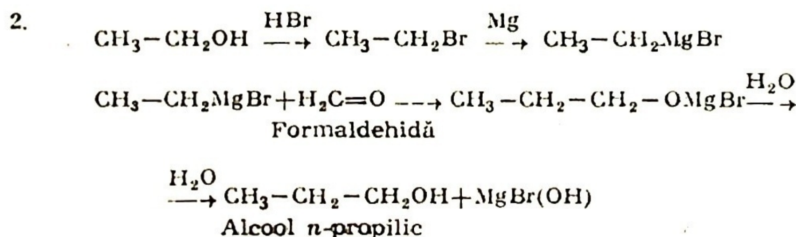
$C_6H_5-CHBr-C_6H_5$ și $C_6H_5-CBr_2-C_6H_5$

Exercițiile de la pagina 99

1.



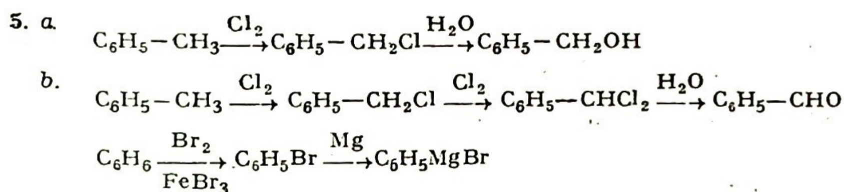
2.

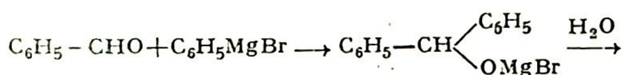


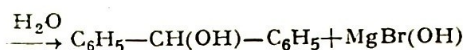
3. *a*. 70 litri ; *b*. 4,76 kg metanol.

4. Datorită legăturilor de hidrogen din alcoolul etilic.

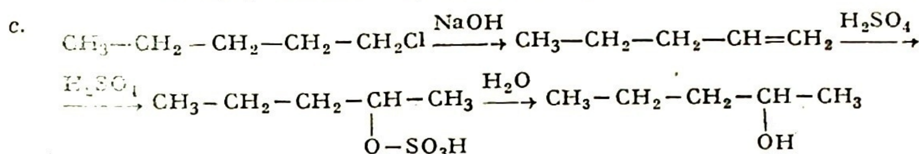
5. *a.*







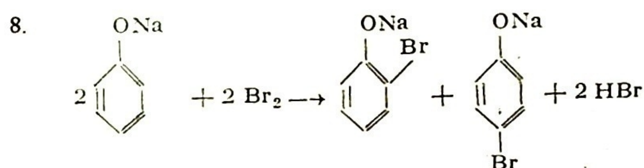
c.

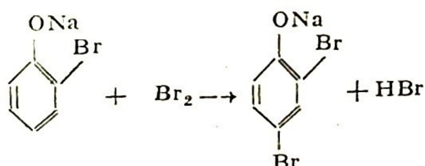


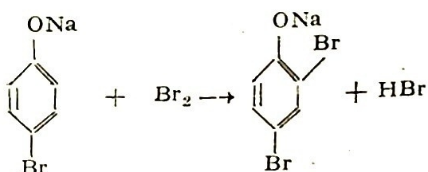
6. Fenolul, C_6H_5OH, este un acid mai tare decît apa, în timp ce etanolul, C_2H_5OH, este un acid mai slab decît apa.

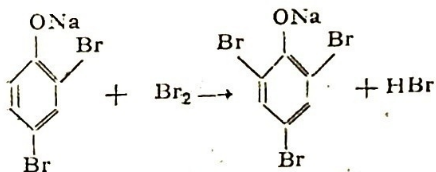
7. Tratare cu soluție de hidroxid de sodiu ; filtrarea naftalinei ; acidularea soluției alcaline ; filtrarea β-naftolului precipitat.

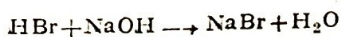
8.









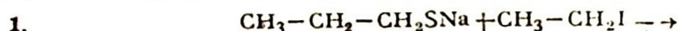


9. Se dizolvă amestecul în soluție de hidroxid de sodiu. Prin barbotare de bioxid de carbon se depune fenolul care se extrage cu un solvent. Soluția alcalină rămasă precipită, la acidulare cu un acid mineral diluat, acidul benzoic pur.

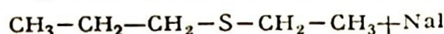
10. Prin distilare pe sodiu metalic care reacționează numai cu ciclohexanolul.

Exercițiile de la pagina 103

1.



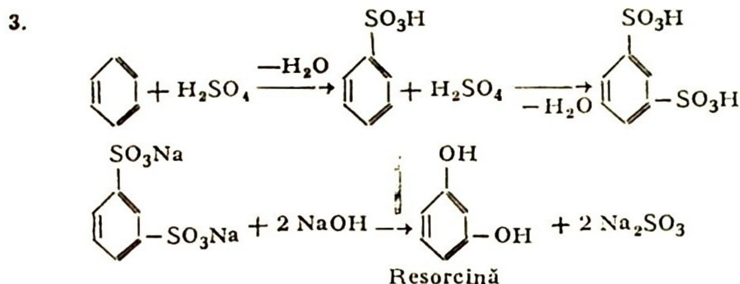
$$CH_3-CH_2-CH_2SNa + CH_3-CH_2I \longrightarrow$$



$$CH_3-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3 + NaI$$

2. Prin dizolvare în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, în care numai tiolul este solubil.

3.



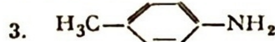
4. Masa moleculară = 208.

Exercițiile de la pagina 116

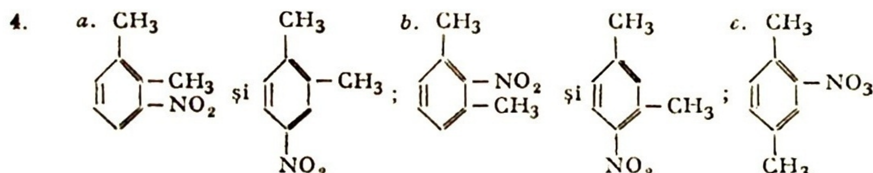
1. 405,2 g toluen și 832,5 g acid azotic.

2. 8946 atm.

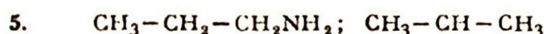
3.



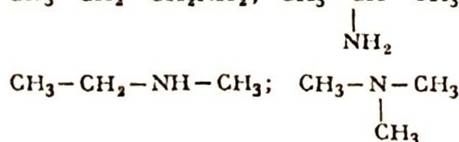
4.



5.

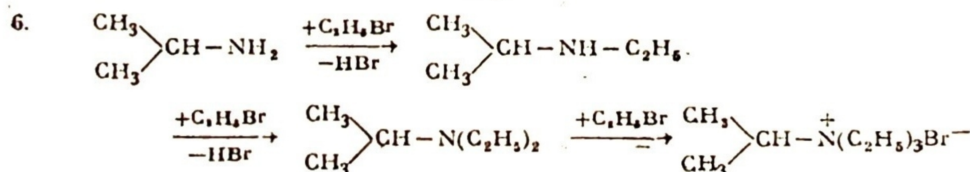


$$CH_3-CH_2-CH_2NH_2;\quad CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$



$$CH_3-CH_2-NH-CH_3;\quad CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_3$$

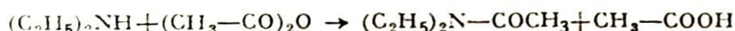
6.



$$(CH_3)_2CH-NH_2 \xrightarrow[-HBr]{+C_2H_5Br} (CH_3)_2CH-NH-C_2H_5 \xrightarrow[-HBr]{+C_2H_5Br} (CH_3)_2CH-N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{+C_2H_5Br} (CH_3)_2CH-\overset{+}{N}(C_2H_5)_3Br^-$$

7. 2 204,3 kg nitrobenzen.

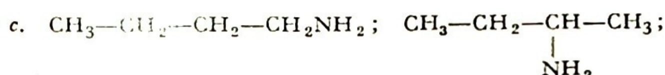
8. Amestecul se tratează cu anhidridă acetică, ce reacționează numai cu dietilamina :



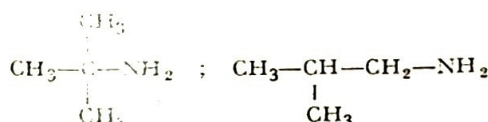
$$(C_2H_5)_2NH+(CH_3-CO)_2O \rightarrow (C_2H_5)_2N-COCH_3+CH_3-COOH$$

Trietilamina se extrage cu o soluție de acid clorhidric, în care produsul acetilat nu este solubil (nefiind bazic). Din soluția de acid clorhidric, amina (aflată sub formă de sare de amoniu) poate fi pusă în libertate prin tratare cu NaOH. Acetil-dietilamina regenerează amina prin hidroliză, la încălzire cu o soluție de NaOH.

9. *a.* 73 ; *b.* $C_4H_{11}N$;

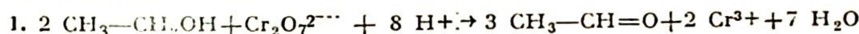


c. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$; $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$;

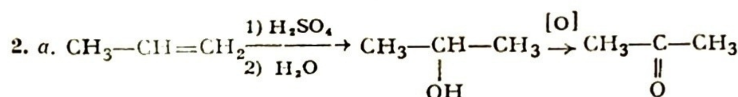


$CH_3-C(CH_3)_2-NH_2$; $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$

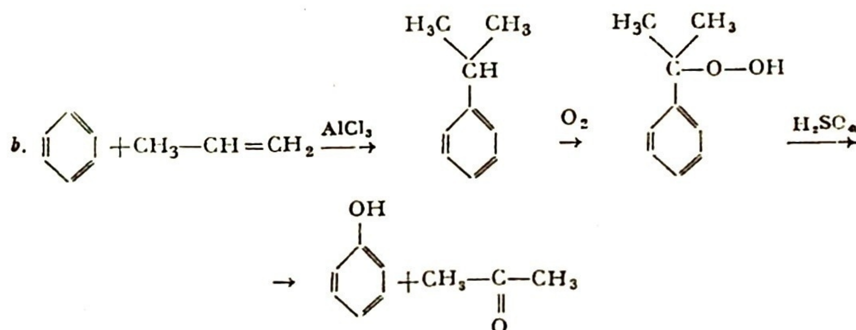
Exercițiile de la pagina 127



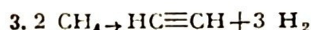
1. $2\ CH_3-CH_2OH+Cr_2O_7^{2-}+8\ H^+ \rightarrow 3\ CH_3-CH=O+2\ Cr^{3+}+7\ H_2O$



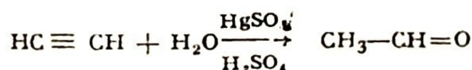
2. *a.* $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ H_2SO_4} CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3-C(=O)-CH_3$



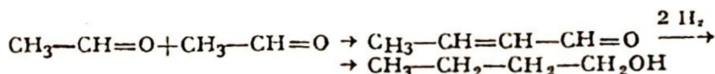
b. $C_6H_6+CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-C(CH_3)_2-O-OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH+CH_3-C(=O)-CH_3$



3. $2\ CH_4 \rightarrow HC\equiv CH+3\ H_2$



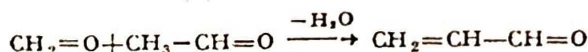
$$HC\equiv CH+H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3-CH=O$$



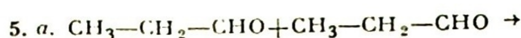
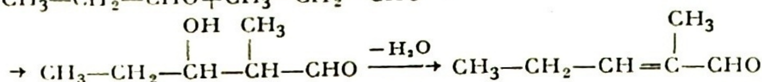
$$CH_3-CH=O+CH_3-CH=O \rightarrow CH_3-CH=CH-CH=O \xrightarrow{2\ H_2} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

4. *a.* Din glicerină (vezi pag. 93).

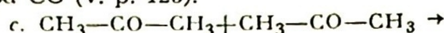
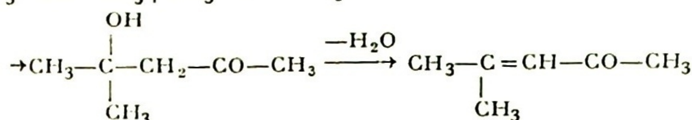
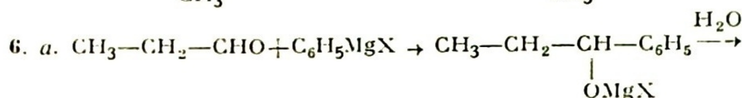
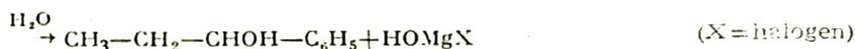
b. Din formaldehidă și acetaldehidă, prin condensare crotonică :



$$CH_2=O+CH_3-CH=O \xrightarrow{-H_2O} CH_2=CH-CH=O$$

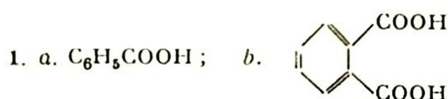
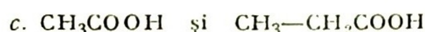
b. Benzaldehida nu dă aceste reacții deoarece nu are o grupă CH vecină cu grupa CO (v. p. 123).

b. 47%.

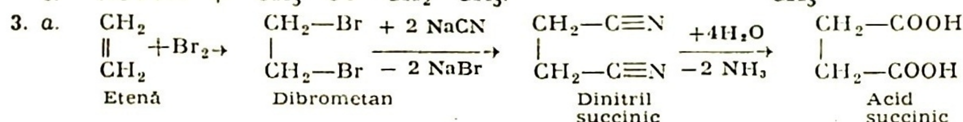
7. Unghiul de valență al oxigenului fiind apropiat de cel al carbonului, aranjarea atomilor în ciclul trimerului acetaldehidei va fi asemănătoare cu aranjarea atomilor într-un ciclu saturat de 6 atomi de carbon, de exemplu în ciclohexan.

Exercițiile de la pagina 137

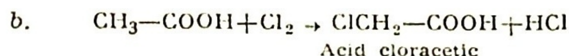



Acid benzoic Acid ftalic Acid acetic Acid propionic



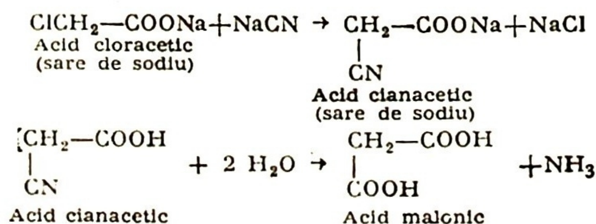


Etenă Dibrometan Dinitril succinic Acid succinic



Acid cloracetic

Pentru obținerea nitrilului acidului malonic (acidul cianacetic) nu se poate folosi acidul cloracetic liber. Ca și acidul acetic, acesta este un acid mai tare decît acidul cianhidric (vezi pag. 133) și de aceea ar descompune cianura de sodiu.

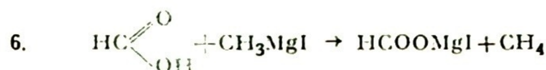


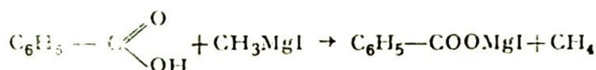
4. Conform principiului lui Le Chatelier, diluarea soluției unui acid, adică adăugarea de apă, produce o deplasare a echilibrului în sensul consumării de apă (prin reacție cu acidul). Prin această transformare crește numărul de ioni de hidroniu și de anioni de acid, adică se mărește gradul de ionizare.

5. *a.* $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

b. $HCOOH$: $\alpha = 0{,}122$; CH_3COOH : $\alpha = 0{,}0415$.

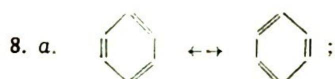
6.



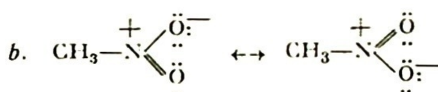


7. Amestecul se agită cu o soluție de carbonat de sodiu, care extrage acidul butiric sub formă de sare de sodiu. Se separă stratul apos, iar lichidul rămas se agită cu soluție de hidroxid de sodiu, în care se dizolvă fenolul. *n*-Butilbenzenul rămîne ca atare. Prin acidularea fiecăruia din cele două extracte alcaline, se obține acidul butiric, respectiv fenolul.

8. *a.*



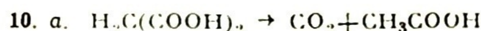
b.



9.



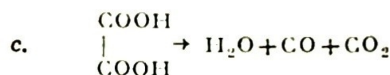
10. *a.*



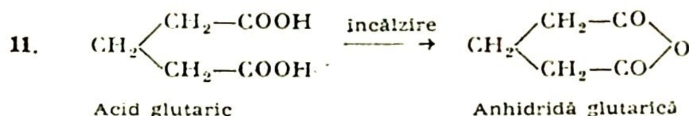
b.



c.



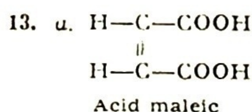
11.



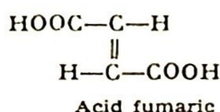
Acid glutaric — Anhidridă glutarică

12. Acidul maleic ; în acest acid, neexistînd rotație liberă, grupele carboxil sînt menținute permanent apropiate în spațiu.

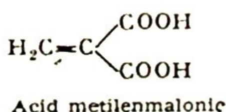
13. *a.*



Acid maleic



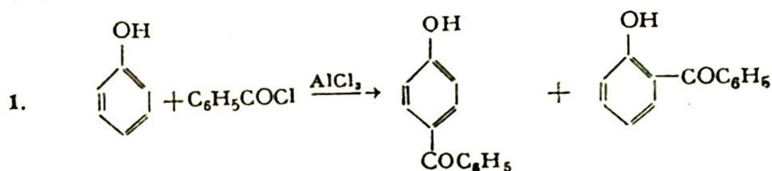
Acid fumaric



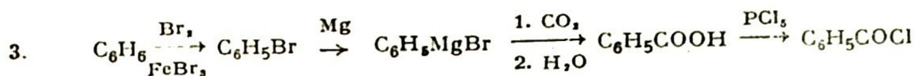
Acid metilenmalonic

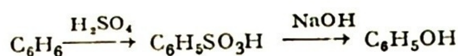
b. Primii doi acizi dau același produs (acidul succinic) ; ultimul dă acid metil malonic.

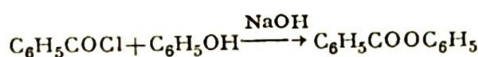
Exercițiile de la pagina 156

1\. 

2\. Maleat de sodiu.

3\. 





4\. De sus în jos : acid palmitic, acid stearic, acid oleic.

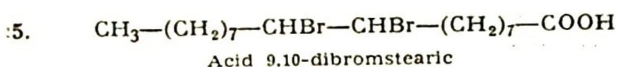
5\. $CH_3—(CH_2)_7—CHBr—CHBr—(CH_2)_7—COOH$

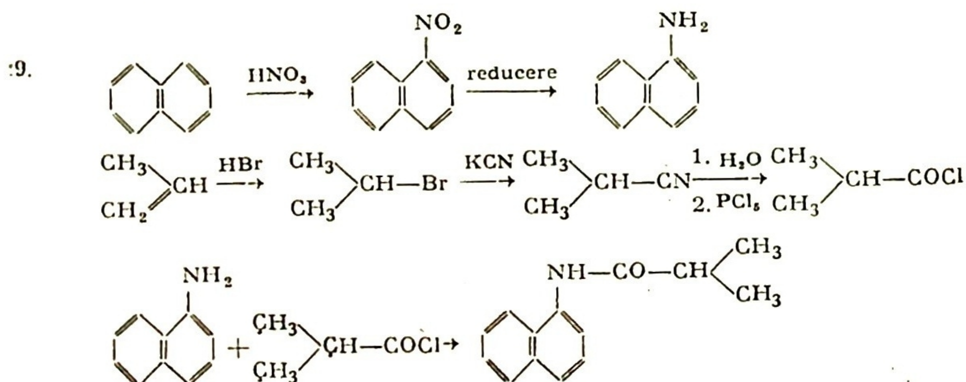
Acid 9,10-dibromstearic

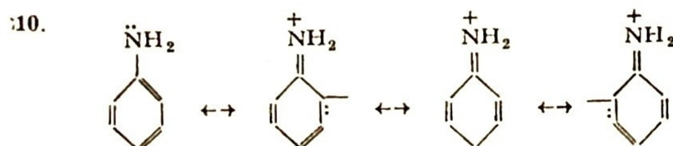
6\. Palmitat și stearat de sodiu.

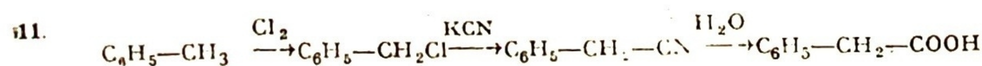
7\. *a*. $CH_3—CH_2—O—NO$; *b*. $CH_3—CH_2—NO_2$ (nitroetan, un nitro-derivat) ; *c*. $CH_3—CH_2—NH_2$ (etilamină).

8\. *a*. Vezi pag. 150 ; *b*. vezi pag. 131.

9\. 

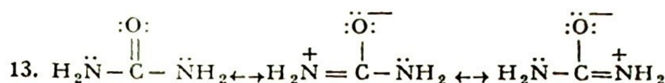


10\. 

11\. 

12. $Cl-CO-Cl + 2\,H_2O \longrightarrow HO-CO-OH + 2\,HCl$

$$HO-CO-OH \rightleftarrows CO_2 + H_2O$$



13. $H_2\ddot{N}-C(=\!\!:\!O:)-\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{+}{N}=C(-:\!\ddot{O}:^{-})-\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow H_2\ddot{N}-C(-:\!\ddot{O}:^{-})=\overset{+}{N}H_2$

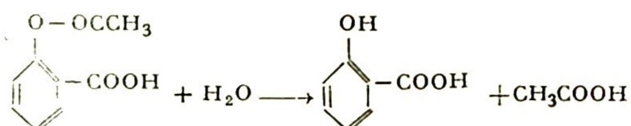
Exercițiile de la pagina 160

1. $CH_3—CHBr—COOH$ (acid 2-brompropionic).

2. Acid malic.

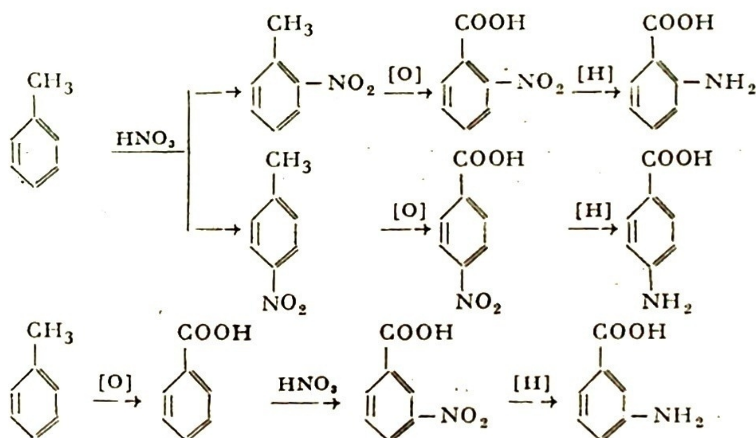
3. *a*. 2 moli ; *b*. 3 moli.

4. $C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5-CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CHO \xrightarrow{HCN}$
$\xrightarrow{HCN} C_6H_5-CHOH-CN \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CHOH-COOH$



Exercițiile de la pagina 174

1. Trei : acizii *orto*-, *para*- și *meta*-aminobenzoici.

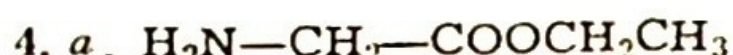


CH3 —[O]→ COOH —HNO3→ COOH, –NO2 —[H]→ COOH, –NH2

2. Vezi pag. 163

3. $H_2N-CH_2-COOH + HONO \longrightarrow HO-CH_2-COOH$
Glicocol — Acid glicolic

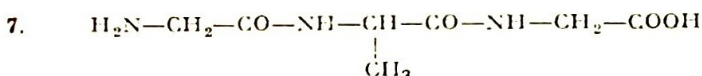
$CH_3-CH(NH_2)-COOH + HONO \longrightarrow CH_3-CH(OH)-COOH$
Alanină — Acid lactic

4. *a*. 
$H_2N—CH_2—COOCH_2CH_3$

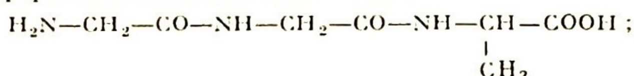
b. La esterificare dispar proprietățile acide și caracterul de amfion. Produsul seamănă cu o amină, în ceea ce privește proprietățile bazice.

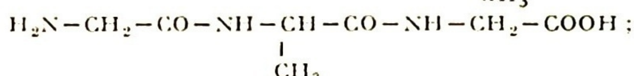
5. Prin acilare cu azot. Substanța care rezultă este o amidă.

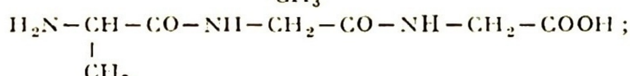
6. Nu. În polipeptide, grupele CO și grupele NH alternează în catenă; ...—CO—NH—...—CO—NH... În poliamidele de tip nylon sau capron ele se succed în alt mod: ...—CO—NH—...—NH—CO—... Diferența aceasta se observă bine la hidroliză: polipeptidele se transformă în amino-acizi, în timp ce poliamidele de celălalt tip dau acizi dicarboxilici și diamine.

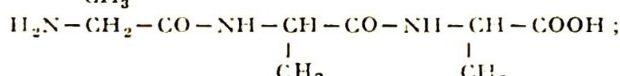
7. 

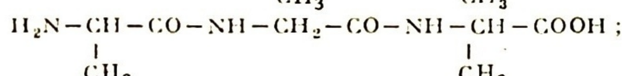
8. 6 tripeptide cu următoarele structuri:

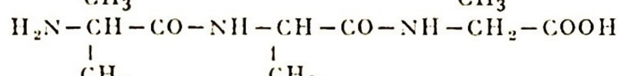










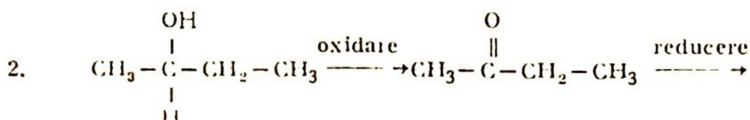


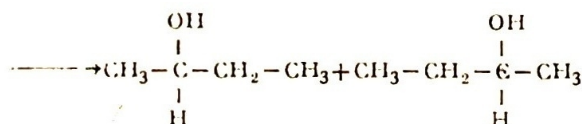
9. *a*. 22,22% azot; *b*. 24,41% azot.

10. Conținutul maxim de azot nu poate depăși 24,56%, care corespunde unei proteine ipotetice, formată numai din resturi de glicocol (amino-acidul cel mai bogat în azot).

Exercițiile de la pagina 182

1. *a*. Nici unul; *b*. unul; *c*. unul; *d*. unul; *e*. doi.

2. 



3. Un racemic.

Exercițiile de la pagina 201

1. $HOCH_2—CO—CH_2OH$ (dihidroxiacetonă).

2. *a*. Patru ; *b*. cinci ; *c*. cinci ; *d*. patru ; *e*. patru ; *f*. cinci.

3. Din glucoză, un singur produs ; numărul atomilor de carbon asimetrici nu variază. Din fructoză, doi produși ; numărul atomilor de carbon asimetrici crește cu o unitate.

4. Celuloza sodată este o bază mai slabă decît etoxidul de sodiu ; ea poate exista în mediu apos (v. p. 192), în timp ce etoxidul nu.

5. În nitratul de celuloză cea mai mare parte a grupelor OH sînt esterificate și de aceea macromoleculele nu mai pot fi unite între ele puternic prin legături de hidrogen. Solventul poate astfel pătrunde între macromolecule și le poate desprinde din fibră ; se produce dizolvarea.

INDEX ALFABETIC

u = vezi şi paginile următoare

A

D

H

I

K

L

M

N

O

P

R

S

Coli de tipar 14 B.T. 11.06.1974
Tiraj 35 000+80 leg. 1/2. Apărut 1974

I. P. „Oltenia" Craiova
Str. M. Viteazul, nr. 4
Republica Socialistă România
Plan 4718/170

Lei 8,35

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, BUCUREŞTI – 1974